# Die Chemie

der

# Natürlichen Farbstoffe

# Die Chemie

der

# Natürlichen Farbstoffe

Von

Dr. Hans Rupe

a. o. Professor an der Universität Basel

## Zweiter Teil

(Zugleich als fünften Bandes vierte Gruppe von Bolley-Engler's Handbuch der chemischen Technologie)

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1909

# Vorwort.

In den acht Jahren seit dem Erscheinen meines Buches über die
ie der natürlichen Farbstoffe ist auf diesem Gebiete so intensiv und
reich gearbeitet worden, wie nie zuvor. Von sämtlichen wichtigen gelben
stoffen aus der Flavonreihe ist die Synthese durchgeführt, die Kon-
ion der Farbstoffe des Rothholzes und des Blauholzes ist fast voll-
ig aufgeklärt, von vielen anderen interessanten Arbeiten nicht zu reden.
Das Material hat sich infolgedessen so angehäuft, daß es für den-
en, der sich auf diesem Gebiete auf dem laufenden halten will, kaum
zu übersehen ist.

Ich habe deswegen einem Wunsche der Verlagsbuchhandlung Folge ge-
t und die seither erschienenen wichtigeren Arbeiten zu einem besonderen
vereinigt, der den früheren weiterführen und ergänzen soll Es
int deshalb gerechtfertigt, diesen Teil, trotzdem der erste nicht aus-
lich als erster Teil bezeichnet war, als *zweiten Teil* erscheinen
assen. In diesem fanden auch diejenigen Pflanzenfarbstoffe Platz,
im ersten Teil nicht oder nicht ausführlich genug berücksichtigt worden
(wie z. B *Ellagsäure, Chrysophansäure*) Im übrigen gilt
den zweiten Teil, was schon für den ersten maßgebend war, es
en nur solche natürliche Farbstoffe berücksichtigt, welche wirklich
nde sind, gebeizte oder ungebeizte Zeuge dauernd anzufärben, sei
daß sie einst in der Färberei verwandt wurden oder noch gebraucht
en, sei es, daß sie mit solchen in einem nahen Zusammenhang
n Man findet in der Literatur häufig aus Pflanzen gewonnene
stanzen als Farbstoffe beschrieben, obgleich mit keinem Worte angegeben
b diese Verbindungen wirklich färben Der Umstand, daß sie gefärbt
rechtfertigt die Bezeichnung Farbstoff noch lange nicht; wer einen
n Körper beschreibt, sollte sich die kleine Mühe nicht verdrießen lassen,
Verhalten gegenüber gebeizter und ungebeizter Wolle zu untersuchen.

Bei der Abfassung des zweiten Teiles hatte ich mich der dankens-
n Mitarbeiterschaft der Herren Dr. J. *Demant* und Dr H *Blum*,
in der Fabrique des Produits Chimiques Thann et

Mulhouse zu erfreuen. Herr Demant hat mit mir das Kapil Brasilin und Hämatoxylin bearbeitet, während die Mitarbeiterscha des Herrn Blum die Abschnitte Euxanthon, Apigenin, Synthese in der Flavonreihe und einen Teil des Kapitels Catechin sowie d Ellagsäure betrifft.

Freundliche Auskünfte verdanken wir den Herren Prof Graet (Frankfurt a. M), Prof. Herzig (Wien), Prof v. Kostanec (Bern), Prof Nietzki (Basel), Prof. Noelting (Mulhausen A G Perkin (Leeds), H. W. Perkin, (Manchester), Prof. Sen (Basel), letzterer war so freundlich, mir botanische Fragen zu beantworte Zu besonderem Danke bin ich Herrn Prof. Oesterle (Bern) verpflichte der das Manuskript der Abschnitte Farbstoffe des Rhabarbers und Chrys phansäure durchsah. Herrn Dr H Altenburg danke ich für Hilfe bei Lesen der Korrekturen, ferner ihm und Herrn cand. phil. P. Häußle für die Anfertigung des Registers.

Die Literatur ist bis Ende März 1908 voll berücksichtigt, von da a konnten nur noch vereinzelte Arbeiten aufgenommen werden

Basel, im Januar 1909.

H. Rupe.

# Inhaltsverzeichnis.

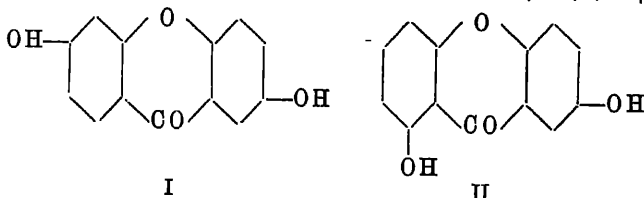
— -

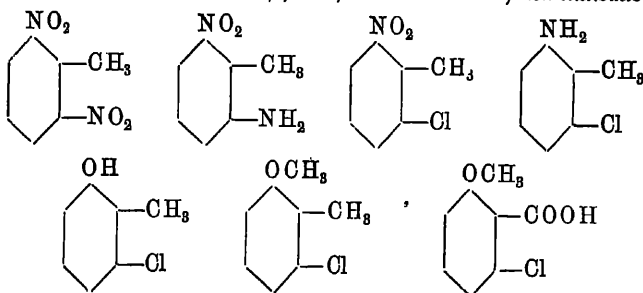
# Farbstoffe der Pyronreihe.

## I. Gruppe des Xanthons.

### Euxanthon.

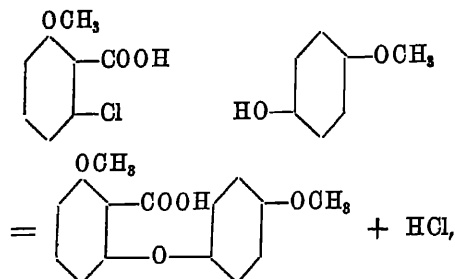
Während Gräbe[1] für das Euxanthon, den Farbstoff des Indisch-Gelb (Bd. I, S. 4), die Formel (I) befürwortet hatte, als eines 2, 6-Dioxyxanthons (I), faßte Kostanecki[2] das Euxanthon als 2, 8-Dioxyxanthon (II) auf

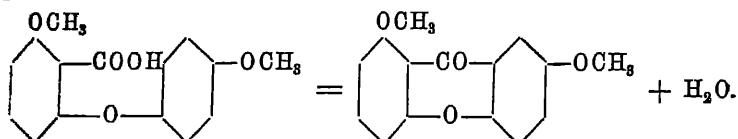
I II

Die Konstitution (II) durch eine einwandfreie Synthese des Euxanthons zu beweisen, gelingt F. Ullmann und L. Panchaud[3]. 2, 6-Binitrotoluol wird reduziert, aus dem erhaltenen Nitroamidotoluol wird nach der Sandmeyerschen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzt, hierauf die andere Nitrogruppe zu dem Amin reduziert und durch Diazotieren und Verkochen durch Hydroxyl ersetzt. Diese Hydroxylgruppe wird methyliert und das entstehende 1-Chlor-6-methoxytoluol zur entsprechenden Benzoësäure oxydiert.

Nachstehende Formeln veranschaulichen die eben erwähnten Umwandlungen:

[1]) Vgl. Bd I, S 7. — [2]) Ber d. deutsch chem Ges. 25, 1648; 26, 71 (1892). — [3]) Ann. Chem. 350, 108.

Die Konstitution der 6-Methoxy-2-chlorbenzoesäure ist hiermit unzweideutig gegeben. Kondensiert man sie nach Ullmanns[1]) Methode mit Monomethylhydrochinon unter Zuhilfenahme von Kupferpulver als Katalysator, so erhält man Dimethoxyphenylsalicylsäure,

$$OCH_3\text{-}C_6H_3(COOH)\text{-}Cl + HO\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3$$

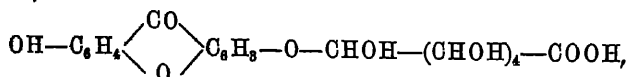
$$= OCH_3\text{-}C_6H_3(COOH)\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3 + HCl,$$

welche mit konzentrierter Schwefelsäure in Euxanthondimethyläther umgewandelt wird:

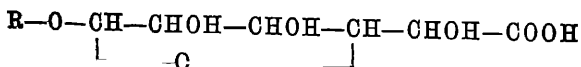
$$OCH_3\text{-}C_6H_3(COOH)\text{-}O\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3 = OCH_3\text{-}C_6H_3{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_3\text{-}OCH_3 + H_2O.$$

Dieser ist mit dem aus Indisch-Gelb erhaltenen Methyläther identisch

Mit Aluminiumchlorid in Benzollösung wird das Dimethyleuxanthon entmethyliert. Das daraus gewonnene Euxanthon krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 235°, identisch mit dem Naturprodukt. Auch ein Gemisch des natürlichen und künstlichen Produktes schmolz bei derselben Temperatur.

## Euxanthinsäure und Anhydroeuxanthinsäure.

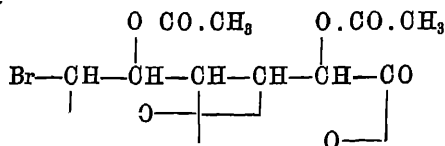
Aus den Arbeiten von v. Baeyer[2]) und Spiegel[3]) ging hervor, daß die Euxanthinsäure zu den „gepaarten Glykuronsäuren" gehört. Gräbe[4]) nahm in dieser Verbindung folgende Verknüpfung des Euxanthons und der Glykuronsäure an:

$$OH\text{—}C_6H_4{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_3\text{—}O\text{—}CHOH\text{—}(CHOH)_4\text{—}COOH,$$

d. h. eine Hydroxylgruppe des Dioxyxanthons hat sich an die Aldehydgruppe der Glykuronsäure angelagert E. Fischer und Piloty[5]) haben entsprechend dem Bau der synthetischen Glykoside eine glykosidartige Formulierung vorgeschlagen:

$$R\text{—}O\text{—}CH\text{—}CHOH\text{—}CHOH\text{—}CH\text{—}CHOH\text{—}COOH \quad (\text{CH und CH durch —O— verbunden})$$

[1]) Ber. 37, 853; 38, 2111 u. 2120 — [2]) Ann. Chem 155, 257. — [3]) Ber. 15, 1964. — [4]) Ann. Chem 254, 278 — [5]) Ber. 24, 524.

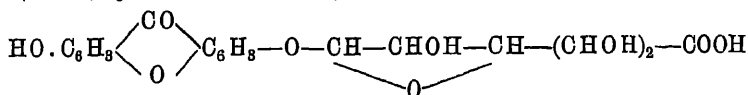
Zur selben Ansicht gelangen C. Neuberg und Neimann[1]), welchen die Synthese der Euxanthinsäure gelingt.

Sie gehen vom Diacetylbromglykuronsäurelakton aus, welches sich aus scharf getrocknetem Glykuronsäurelakton und Acetylbromid bildet und folgende Konstitution besitzt

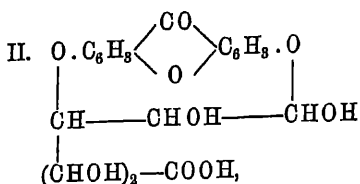
```
               O CO.CH3      O.CO.CH3
                  |             |
Br—CH—CH—CH—CH—CH—CO
    |     O—|——|             |
            |          O——|
```

Dieses Lakton vereinigt sich in absolut-methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliummethylat mit Euxanthon unter Abscheidung von Bromkalium. Die filtrierte Lösung, zum dünnen Sirup eingedampft, scheidet durch Kohlensäure eine Gallerte ab, bestehend aus Isoeuxanthinsäure, während aus der Mutterlauge auf Salzsäurezusatz Euxanthinsäure ausfällt, welche, zweimal aus 50proz. Alkohol umkrystallisiert, sich als völlig identisch mit dem Naturprodukt erweist.

Behufs Feststellung der Konstitution der um ein Molekül Wasser ärmeren Anhydroeuxanthinsäure befassen sich Gräbe, Aders und Heyer[2]) mit den Salzen und Estern der Euxanthinsäure Es zeigte sich hierbei, daß das Kalium-, Baryum-, Magnesium- und Bleisalz sich von der Formel $C_{19}H_{18}O_{11}$ ableiten, während das Silbersalz und die Ester nur zehn Sauerstoffatome besitzen und demgemäß als Derivate der Anhydroeuxanthinsäure aufzufassen sind. Der Gedanke, letztere Verbindung als ein Lakton zu betrachten, das innerhalb des Glukuronsäurerestes durch Wasserabspaltung entstanden ist, lag nahe. In diesem Falle ist die Carboxylgruppe nicht mehr imstande, Salze und Ester zu bilden, und es müßten dann im Silbersalz das Metallatom, in den Estern die Alkylgruppen an das zweite Hydroxyl des Euxanthons gebunden sein. Von dieser Überlegung ausgehend, versuchte Gräbe durch Spalten der Ester mit Wasser oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Äther des Euxanthons zu erhalten. Es bildete sich aber stets nur Euxanthon selbst. Dieses und die Tatsache, daß Anhydroeuxanthinsäure sich ebenso rasch in Sodalösung auflöst wie Euxanthinsäure, spricht entschieden gegen die Laktonkonstitution der ersteren. Auch läßt sich das Anhydrid ebensogut mit Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte esterifizieren als der Körper $C_{19}H_{18}O_{11}$. Wäre nicht das Kaliumsalz $C_{19}H_{17}O_{10}K$ bis 200° beständig, so könnte man wieder zur einfachsten Euxanthinsäureformel $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O$ zurückkehren

An Hand dieser Beobachtungen stellt Gräbe für die Anhydroeuxanthinsäure folgende Formelbilder auf

```
            CO
HO.C6H3<      >C6H3—O—CH—CHOH—CH—(CHOH)2—COOH
            O          \________O________/
```

[1]) Zeitschr f physiol. Chem 44, 115 (1905). — [2]) Ann. Chem. 318, 15 (1901).

und

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} O.C_6H_3\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_3.O \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH \text{———} CHOH \text{———} CHOH \\ | \\ (CHOH)_2\text{—}COOH, \end{array}$$

zwischen welchen er vorläufig noch nicht zu entscheiden wagt. Da in beiden das $\gamma$-Hydroxyl der Glukuronsäure bereits gebunden ist, erklärt sich der nicht laktonartige Charakter der Anhydroeuxanthinsäure einerseits und andererseits deren Unfähigkeit, durch weitere Wasserabspaltung ein solches Lakton zu liefern. Es wurde auf verschiedenen Wegen versucht, durch das Experiment einen Entscheid zu treffen. Die Bildung eines Dimethyläthers hätte z. B. Aufschluß darüber geben können, ob das Hydroxyl des Dioxyxanthons in der Anhydroeuxanthinsäure noch frei ist, aber es gelang nicht, auch mittels Methylsulfat einen solchen Körper zu erhalten.

Im folgenden finden sich nähere Angaben über die Eigenschaften von Euxanthinsäure, deren Anhydrid, Salze und Ester.

Der Schmelzpunkt der Euxanthinsäure liegt nicht bei 158°, sondern bei 162°. Man findet ihn deshalb leicht zu niedrig, weil bei raschem Erhitzen die Euxanthinsäure nicht schnell genug sich anhydrisieren kann, die angegebene Temperatur gilt demnach eigentlich für die Anhydrosäure — Euxanthinsäure ist stark linksdrehend. Eine sehr verdünnte wässerig-alkoholische Lösung gab den Wert $\alpha = -110°$. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, wird sie beim Kochen von etwa 100 Tln davon aufgenommen. Bei längerem Sieden der Lösung wird diese gelatinös. Es ist überhaupt eine charakteristische Eigenschaft dieser Verbindung, sich häufig gelatinös auszuscheiden. Nach Erdmann fällt heiße Salzsäure aus einer erhitzten Lösung von Euxanthinsäure in starker Kalilauge diese letztere in amorpher halbflüssiger Form. Auch beim Ansäuern der während längerer Zeit mit einem starken Überschuß von ganz verdünnter Natronlauge geschüttelten Lösung erhält man sie in diesem Zustande. Die amorphe Modifikation geht nach und nach wieder in die krystallinische über. Man erkennt dies leicht an dem verschiedenen Verhalten der beiden Formen von Euxanthinsäure gegen Jodlösung. Amorphe Euxanthinsäure färbt sich mit Jod-Jodkaliumlösung blau, krystallinische bleibt ungefärbt. So wird frisch gefällte Säure — am besten aus heißer alkalischer Lösung — blau, die Farbe verschwindet aber sehr bald wieder mit dem Krystallinischwerden des Niederschlages. Konzentrierte Jodlösungen geben nicht eine blaue, sondern eine rotbraune Jodeuxanthinsäure. Diese rotbraune gelatinöse Verbindung geht beim Waschen mit Wasser in die blaue über.

Salze der Euxanthinsäure. Euxanthinsaures Kalium, $C_{19}H_{17}O_{11}K + H_2O$. Durch Auflösen der Säure in Kaliumcarbonat erhaltbar. Läßt sich aus heißem Wasser, in dem es sehr reichlich löslich ist, leicht umkrystallisieren. Bei 15° lösen 100 Tle Wasser nur 4,37 g des Salzes. Das Kry-

stallwasser entweicht erst bei 120° vollständig. Die wässerige Lösung des Salzes hat eine rein gelbe Farbe, durch Zusatz von etwas Kalilauge wird sie intensiv bräunlichgelb

Euxanthinsaures Baryum, $Ba(C_{19}H_{17}O_{11})_2 + 9\,H_2O$. Bildet sich aus dem von Erdmann[1]) beschriebenen Ammoniumsalz durch Fällen mit Chlorbaryum als gelatinöser gelber Niederschlag. In kochendem Wasser löslich, beim Erkalten scheidet es sich wieder gelatinös aus.

Euxanthinsaures Silber, $C_{19}H_{15}O_{10}Ag$. Fällt man Lösungen von krystallisiertem Kaliumsalz mit Silbernitrat, so erhält man stets die gleiche Silberverbindung, gleichgültig, ob heiß oder kalt gearbeitet wird. Es ist aber empfehlenswert, heiße Lösungen zu verwenden, da der Niederschlag sonst gelatinös ausfällt. Auch mit überschüssigem Silbernitrat bildet sich nur eine Monosilberverbindung. In heißem Wasser ziemlich löslich, beim Erkalten scheidet es sich gelatinös aus, ist aber in kaltem Wasser auch etwas löslich. Beim Erhitzen auf 100° verliert es nichts an Gewicht.

Euxanthinsäureester. Sämtliche Ester sind wie das Silbersalz Derivate der Anhydroeuxanthinsäure. Man kann sie aus jenem durch Einwirkung von Jodalkylen erhalten. Auch aus beiden Euxanthinsäuren mit Alkoholen und Chlorwasserstoff bilden sich dieselben Ester, aber nur wenn durch Kühlung jegliche Erwärmung vermieden wird. Arbeitet man ohne diese Vorsichtsmaßregel oder bei erhöhter Temperatur, so findet nur Aufspaltung der Euxanthinsäuren zu Euxanthon statt. Durch Alkalien werden diese Ester sehr leicht verseift. — Versuche, welche unternommen wurden, die dem Magnesiumsalz entsprechenden Dialkylester zu gewinnen, mißlangen. Fällt man die Lösung von Euxanthinsäure in genau 2 Mol. Ätznatron mit Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag, dessen Analyse ziemlich gut auf ein Disilbersalz stimmt. Mit Jodmethyl erhitzt, gab es aber nur den gewöhnlichen Monomethylester.

Euxanthinsaures Äthyl, $C_{19}H_{15}O_{10}.C_2H_5$. Schön gelb gefärbte Krystalle, Schmelzp. 198°. In heißem Wasser etwas löslich, beim raschen Erkalten wird die Lösung zuerst gelatinös, nach kurzer Zeit aber beginnt die Ausscheidung krystallinisch zu werden. In kaltem Bicarbonat unlöslich Alkalicarbonate lösen den Ester nach einiger Zeit unter Verseifung. Ätzalkalien verseifen rasch schon in der Kälte, aus den so erhaltenen Lösungen fällen Mineralsäuren die eigentliche Euxanthinsäure. Durch konzentrierte Schwefelsäure erfolgt Aufspaltung zu Euxanthon Wasser wirkt in gleicher Weise, jedoch erst unter Druck bei 150 bis 160°

Euxanthinsaures Methyl, $C_{19}H_{15}O_{10}.CH_3$ Schmelzp. 218°. Eigenschaften und Verhalten wie beim Äthylester.

Jodverbindungen der Euxanthinsäureester. Diese Verbindungen entstehen leichter und sind viel beständiger als die Jodeuxanthinsäuren Verdünnte Jodlösungen geben blaue, konzentrierte rotbraune Jodderivate, beide haben gelatinöse Beschaffenheit

[1]) Journ f prakt Chem 38, 388 (1846).

Die blauen Jodeuxanthinsäureester bilden sich, wenn man die Ester und etwas Jod in wenig Alkohol löst und Wasser zufügt, zu viel Alkohol verhindert die Reaktion. Oder man übergießt den zerriebenen Ester mit Wasser und gibt etwas Jodlösung zu. Die krystallinischen Ester gehen hierbei in blau gefärbte, sehr voluminöse, gelatineartige Substanzen über. Schütteln beschleunigt die Jodaufnahme. Die Einwirkung hängt außerdem wesentlich von der Konzentration der Jodlösungen ab.

Behandelt man die Euxanthinsäureester mit Jod-Jodkaliumlösungen, welche mehr als 20 g Jod im Liter enthalten, so bilden sich rotbraune Verbindungen, welche gleichfalls gelatinös sind und sich beim Auswaschen mit Wasser blau färben.

Mit Bromwasser liefern die Euxanthinsäureester Bromsubstitutionsprodukte.

Acetyl- und Benzoylderivate der Euxanthinsäure. Läßt man auf Euxanthinsäure Acetylchlorid oder Natronlauge und Benzoylchlorid einwirken, so erhält man stets nur Derivate der Anhydroeuxanthinsäure, und zwar Gemische verschiedener Verbindungen, die sich nur schwer trennen lassen. Am leichtesten wurde eine Monacetyleuxanthinsäure, $C_{19}H_{15}O_{10}.CO.CH_3$, gewonnen aus beiden Euxanthinsäuren mit Acetylchlorid bei Wasserbadtemperatur. Die braune Flüssigkeit scheidet mit Wasser eine weiße Substanz aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bilden sich Tafeln vom Schmelzp. 241°. Da die Analysen ebenso auf ein Mono-, Di-, Tri- oder Tetraacetylderivat stimmen, wurde durch Verseifen mit Natriumcarbonat festgestellt, daß wirklich ein Monoacetylderivat vorliegt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° oder beim Behandeln mit 90 proz. Schwefelsäure findet vollständiger Zerfall zu Euxanthon statt, die Menge des letzteren stimmt ebenfalls mit der angegebenen Formel überein.

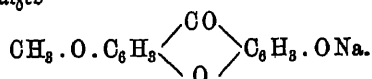
Tetraacetyleuxanthinsäureester, $C_{19}H_{11}O_{10}\begin{cases}C_2H_5\\(CO.CH_3)_4\end{cases}$, wurde erhalten durch längeres Stehenlassen von euxanthinsaurem Äthyl mit überschüssigem Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur und Fällen mit Wasser. Aus Alkohol erhält man feine weiße Nadeln, Schmelzp. 216°. Wird von 90 proz. Schwefelsäure zu Euxanthon zersetzt.

Benzolderivat, $C_{19}H_{15}O_{10}(CO.C_6H_5)_5$. Euxanthinsäure wird mit 8 bis 9 Mol. Ätznatron in 10 proz. Lösung und überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Die sich abscheidende braune Substanz, mehrmals in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt, gibt einen Körper vom Schmelzp. 194°. Konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Leitet sich von der Anhydroeuxanthinsäure ab und enthält fünf Benzoylreste. — Es sind also alle vier Hydroxyle benzoyliert, und außerdem hat das Carboxyl mit einem Benzoyl ein Anhydrid gebildet. Hierfür spricht das Ausfallen der Substanz aus der alkalischen Lösung. Beim Zersetzen mit Schwefelsäure entsteht nur Euxanthon, kein Benzoyleuxanthon.

Methylderivate des Euxanthons. Von Gräbe und Aders[1]) wurde die Einwirkung des Methylsulfates auf Euxanthon — gelöst in verdünnter Natron-

[1]) Ann. Chem. 318, 365 (1901).

auge — untersucht. Auch bei Anwendung von mehr als 2 Mol. Methylsulfat bildet sich hauptsächlich nur der 7-Methyleuxanthonäther neben sehr wenig des Dimethyläthers Der ausfallende gelblichweiße Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Das genannte Produkt bildet dunkelgelbe, bei 130,5° schmelzende Tafeln. Es löst sich leicht in Äther, Chloroform und heißem Alkohol. Setzt man zu der heißen alkoholischen Lösung eine ebensolche von Natriumäthylat, so erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag des Natriumsalzes·

$$CH_3 . O . C_6H_3 \langle {CO \atop O} \rangle C_6H_3 . ONa.$$

Euxanthondimethyläther. Aus dem Natriumsalze des Monomethyläthers beim Erhitzen mit etwas mehr als einem Molekül Methylsulfat auf dem Wasserbade. Man zieht alsdann mit Alkohol aus, fällt mit Wasser und krystallisiert aus Ligroin um. Die so erhaltenen farblosen Krystalle schmelzen bei 149,5°. Sehr löslich in Benzol und Alkohol.

Beim Erwärmen mit 90 proz. Schwefelsäure entsteht der bisher unbekannte 2-Methyleuxanthonäther Schmelzp. 240° Er ist farblos, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ebenso in verdünnten Alkalilaugen.

Es wurde noch versucht, aus dem Dimethyläther durch Zinkstaubdestillation das Dimethoxyxanthen zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß die Methylgruppen nicht imstande sind, die Sauerstoffatome vor dem Eingriff des Zinkstaubes zu schützen, denn es konnte aus den Destillationsprodukten nur Xanthen isoliert werden.

## Datiscetin.

Der Farbstoff von Datisca cannabina ist zuletzt von Korczyński und Marchlewski[1]) aufs neue untersucht worden (I. Bd., S. 15). Schon früher haben Schunck und Marchlewski[2]) aus dieser Pflanze ein Glykosid isoliert, dem sie den Namen Datiscin gaben, durch Spaltung mit Säuren entstand daraus ein Zucker und der Farbstoff Datiscetin. Der Zucker war Rhamnose.

Korczyński und Marchlewski fanden bei der Untersuchung von frischem Material aus dem Pandschab ein Glykosid (dieses wurde nach der früher beschriebenen Methode gewonnen), das bei der Hydrolyse in Datiscetin und einen noch nicht näher studierten Zucker (also nicht Rhamnose?) zerfällt.

Das Datiscetin selbst wird zuerst aus Eisessig umkrystallisiert, dann so oft aus verdünntem Alkohol, bis im Zeiselschen Apparat kein Methyljodid mehr entsteht.

Man erhält dann einen aus verdünntem Alkohol in blaßgelben Nadeln krystallisierenden Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$, der bei 268 bis 269° schmilzt. Er ist ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen

[1]) Korczyński u. Marchlewski, Anz d. Akad Krakau 1906, S 95 — [2]) Schunck u Marchlewski, Ann Chem 278, 261

Lösungsmitteln. (Das früher beschriebene Datiscetin zeigte den Schmel punkt 237°.)

Es löst sich in Alkalien mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure m fahlgelber Farbe und blaßgrüner Fluoreszenz. Fehlingsche Lösung färbt grünlich, ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reduziert.

Beim Kochen mit Alkalien entstehen Phenol und Salicylsäure, Sal cylsäure wurde schon früher von Schunck und Marchlewski als Produkt d Kalischmelze aufgefunden.

Tetraacetyldatiscetin, $C_{15}H_6O_6(CO.CH_3)_4$, bildet, aus Äther umkr stallisiert, weiße Nadeln vom Schmelzp. 138°

Tetrabenzoyldatiscetin, $C_{15}H_6O_6(CO.C_6H_5)_4$, wurde mit Benzoy chlorid in Pyridinlösung dargestellt. Aus verdünntem Aceton umkrystallisie bildet es weiße Nadeln vom Schmelzp 190 bis 191°. Es ist wenig löslich i Essigsäure, Alkohol und Äther.

Korczyński und Marchlewski kommen jetzt zu der Ansicht, daß Dati cetin, welches isomer mit Luteolin und Fisetin ist und vier Hydroxyle enthäl wahrscheinlich ein Flavon oder Flavonolderivat ist.

## Farbstoffe aus den Beeren von Rhamnus cathartica.

### Rhamnocitrin.

Der gemeine Kreuzdorn, Rhamnus cathartica L., Familie d Rhamneen, auch Wegedorn genannt, ist in Mitteleuropa als Waldbau oder Strauch allgemein an steinigen, waldigen Orten verbreitet[1]. Sei Beeren fanden schon früh medizinische Verwendung[2] als Abführmittel.

Die ersten Analysen der Beeren wurden von Vogel[3] und Hubert ausgeführt, Fleury[5] fand darin einen krystallisirenden Körper, den er Rhan nin nannte.

Biswanger[6] fand in den Beeren unter anderem einen „eisenbräunlic grünenden" Farbstoff und eine „ekelhaft schmeckende Substanz", das „Rhamn cathartin", vermutlich (nach Biswanger) der wirksame Bestandteil d Saftes. Nach Winkler[7] ist Rhamnocathartin ein unreiner Körper gewese

Neuerdings sind die Beeren von Rhamnus cathartica von A. Tschir und R. Polacco[8] einer genauen Untersuchung unterworfen worden, neb anderen Substanzen wurden von diesen Forschern einige interessante Farbstof gefunden

Der wässerige Auszug der Beeren wurde mit Äther ausgeschüttelt u der Äther abgedampft. Der Rückstand, in welchem zwei Körper vorhanden sin

[1] In der Schweiz verbreitet, aber nicht häufig. — [2] Polacco, Dissertatio Bern 1900. — [3] Vogel, Bull de pharm 4, 64. — [4] Hubert, Journ. chim. méd 6, 193. — [5] Fleury, Journ. de pharm. XI, 27 année, p 666. — [6] Biswanger, Repert. f d. Pharm Nürnberg 1850, 4, 47. — [7] Winkle Archiv 113, 63 (1850). — [8] Tschirch u Polacco, Archiv d. Pharm 23 459 (1900).

Rhamnocitrin und Rhamnolutin, wird in Alkohol oder Essigsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle gelöst, es scheidet sich eine blumenkohlartige Masse ab, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bildet sie prachtvolle goldgelbe Nadeln von:

Rhamnocitrin, deren Schmelzp. bei 221 bis 222° liegt. Der Körper ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. Heißer Alkohol löst zu 0,5 Proz., leichter löslich ist die Substanz in Aceton und Eisessig. Von Alkalien und Ammoniak wird sie mit goldgelber Farbe und schwacher Fluoreszenz aufgenommen, daraus ist sie mit Säuren fällbar. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit meergrüner, wundervoller Fluoreszenz, noch bei einer Verdünnung 1 : 1000000 erkennbar. Salpetersäure löst mit braunroter Farbe. Charakteristisch ist ferner die grünliche Fluoreszenz der Lösung in alkoholischem Kali, sie wird beim Stehen stärker Die verdünnte Lösung absorbiert nur Violett und einen Teil des Blaus, bei Erhöhung der Schichtendicke rückt die Absorption des Blaus gegen Grün. Ebenso verhält sich die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

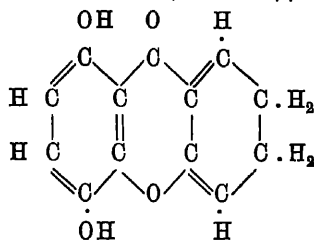
Eine alkoholische Lösung erzeugt mit Kupferacetat einen gelbbraunen, mit Bleiacetat einen orangefarbigen, in Eisessig löslichen Niederschlag, mit Barytwasser ist die Fällung schmutzig grün. Eisenchlorid färbt sich tief grün, Fehlingsche Lösung wird beim Kochen reduziert, ammoniakalische Silbernitratlösung erzeugt beim Kochen einen Spiegel.

Rhamnocitrin färbt Eisenbeize grünbraun, Tonerdebeize hellgelb, die Farben sind nicht sehr ausgesprochen.

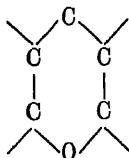
Rhamnocitrin hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_5$.

Triacetylderivat, $C_{18}H_7O_8(OC_2H_3O)_3$. Entsteht nach einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weiße, schwach gelbstichige Nädelchen (aus Alkohol), Schmelzp. 199 bis 200°.

Der Körper enthält also drei Hydroxylgruppen, dagegen keine Methoxylgruppe (Nachweis nach Zeisel negativ). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung blieb der Körper unverändert.

Was nun die Konstitutionsformel des Rhamnocitrins betrifft, so dürfte es nach Tschirch und Polacco vielleicht ein Dihydrotrioxyxanthon sein:

Damit würde auch die Eigenschaft der Fluoreszenz übereinstimmen. Nach R. Meyer[1]) müssen fluoreszierende organische Verbindungen einen „fluoro-

[1]) R. Meyer, Festschrift der Techn. Hochschule, Braunschweig 1897, S. 155. Zeitschr. f physik Chem 24, 468 W Herz in Sammlung chem u chem.-techn Vorträge 3, 247

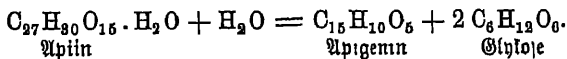
phoren" Atomkomplex besitzen, eingelagert zwischen dichteren Atomkomplexen, z. B. Benzolringen. Zu den Fluorophoren rechnet R. Meyer auch den Pyronring

## II. Farbstoffe der Flavonreihe.

### Farbstoff des Petersilienkrautes.

#### Apigenin.

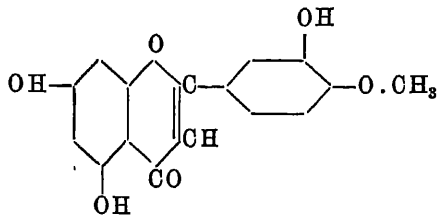
Zur Darstellung von chemisch reinem Apigenin änderten Czajkowski, v. Kostanecki und Tambor[1]) das von A. G. Perkin[2]) empfohlene Verfahren um. Sie versetzten 10 g Apiin mit 1 Liter Wasser, kochten und fügten langsam Salzsäure (spez. Gew 1,19) zu, bis klare Lösung eintrat; schließlich wurde so lange Salzsäure zugesetzt, bis ihre Gesamtmenge 216 g betrug. Nach kurzem Erhitzen wurde das rein gelbe Apigenin abfiltriert, in Alkohol gelöst, zur Klärung mit einigen Tropfen Bleiacetat vermischt, wieder filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedampft Das reine Apigenin hatte genau alle Eigenschaften des synthetischen 1, 3, 4'-Trioxyflavons (siehe unten), insbesondere den gleichen Schmelzp. 347°. Das seinerzeit von Vongerichten[3]) untersuchte Apigenin schmolz bei 292 bis 295°.

Es findet sich in den Blättern und Stengeln des Petersilienkrautes neben Apiin noch ein zweites Glykosid[4]). Zwar gelang es, bei der eminenten Fähigkeit dieses Körpers, in wässeriger oder alkoholischer Lösung zu gelatinieren, nicht, ihn in reinem Zustande zu isolieren, dagegen konnte sein Spaltungsprodukt rein dargestellt werden. Das Apiin wurde zunächst genau analysiert, wobei gefunden wurde, daß es lufttrocken 1 Mol Wasser enthält, das bei 120° entweicht. Die Apiinformel ist deshalb nicht mehr wie früher $C_{27}H_{32}O_{16}$ zu schreiben, sondern. $C_{27}H_{30}O_{15}$ $H_2O$, und die Spaltung des Glykosides vollzieht sich nach der Gleichung

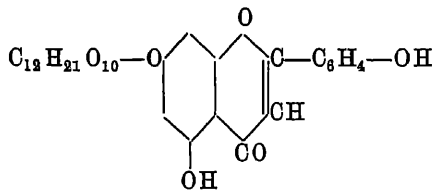
$$\underset{\text{Apiin}}{C_{27}H_{30}O_{15}.H_2O} + H_2O = \underset{\text{Apigenin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Glykose}}{2\,C_6H_{12}O_6}.$$

1 Tl. Apiin wurde mit 100 Tln. Salzsäure (spez. Gew. 1,04) 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt Das Spaltungsprodukt wurde nach Perkins Methode gereinigt und einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, es wurden zwei Körper erhalten, ein schwerer löslicher, bei 250° schmelzend, und ein leichter löslicher, der den Schmelzp. 347° zeigte und mit Apigenin identisch war.

[1]) Ber. 33, 1995, 1900 — [2]) Journ chem soc. (I, S. 70) 71, 805, 1897 — [3]) Ber. 9, 1121, 1876. — [4]) Vongerichten, Ber. 33, 2334, 1900.

Der bei 250° schmelzende Körper bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, feine Nadeln, löst sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe und gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine schwarzbraune Färbung. Der Körper vom Schmelzp. 250° ist ein Luteolinmonomethyläther, er enthält eine Methoxylgruppe, gibt beim Methylieren Luteolintrimethyläther und beim Acetylieren dieses letzteren Acetyltrimethylluteolin Langeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) verwandelt den Monomethyläther in Luteolin vom Schmelzp. 326 bis 328°, das durch seine Eigenschaften und Derivate genau charakterisiert wurde. Schon wegen des Umstandes, daß der Luteolinäther aus der Petersilie gebeizten Kattun kaum anfärbt, konnte angenommen werden, daß der Methylrest an einem der Hydroxyle des Protocatechukernes in der Luteolinmolekel steht; dies wurde auch durch die bei der Aufspaltung des Äthers erhaltenen Spaltungsprodukte bewiesen Als der Methyläther mit 30proz. Kalilauge gekocht wurde, entstanden Phloroglucin und ein bei 88° schmelzendes Phenolketon (liefert ein Phenylhydrazon), das beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure ergab (vermutlich Acetoisovanillon) Das neue Luteolinderivat besitzt also wahrscheinlich die Formel

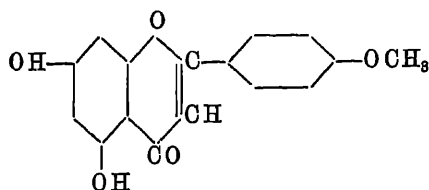
```
                                OH
              O                 |
OH—/\  /\C—/‾‾‾‾‾\—O.CH3
   |  |  ||  \_____/
   |  |  |CH
   \/  \/
   |    CO
   OH
```

Es ergibt sich aus all diesen Tatsachen, daß im Petersilienkraute neben dem Apiin noch ein zweites Glykosid, das des Oxyapiinmethyläthers, vorkommt, Apiin enthält etwa 50 Proz. davon. Wie dieses letztere geht es unter Abspaltung von 2 Mol. Glykose in den Oxyapiinäther über Der Zuckerrest dürfte in beiden Glykosiden an einem und demselben Hydroxylsauerstoff haften.

Für das Apiin stellte Vongerichten[1]) folgende Konstitution fest

```
                      O
C12H21O10—O/\  /\C—C6H4—OH
           |  |  ||
           |  |  |CH
           \/  \/
           |    CO
           OH
```

für welche er nachstehende Begründung gab Beim Methylieren von Apiin erhielt er im wesentlichen einen Monomethyläther, in welchem außer der durch den Zuckerrest besetzten Hydroxylgruppe nur ein Hydroxyl unbesetzt bleibt und sich der Methylierung entzieht. Nach der Abspaltung des Zuckerrestes ent-

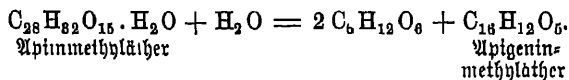
[1]) Ber 33, 2904, 1900.

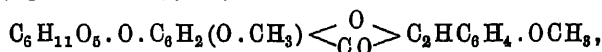
steht ein Apigeninmonomethyläther, der sich durch Alkalien in Phloroglucin und Anissäure spalten läßt und infolgedessen 1, 3-Dioxy-4'-Methoxyflavon ist:

$$
\text{Apigeninmonomethyläther: HO-}C_6H_2(OH)\text{-}O\text{-}C(C_6H_4\text{-}OCH_3)\text{=CH-CO}
$$

Apigeninmonomethyläther

Der Methyläther des Apiins liefert bei der Alkalispaltung p-Methoxyacetophenon, Phloroglucin, Zucker und Kohlensäure. Es kann demgemäß der Zuckerrest nur an den Phloroglucinkern gebunden sein. Dieselbe Tatsache wird noch schlagender bewiesen durch die Beobachtung, daß Apiin beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge zerfällt zu Acetophenon, Kohlendioxyd und einem neuen Glykosid des Phloroglucins, in welchem die Zuckergruppe des Apiins unversehrt enthalten ist. — Des Weiteren beweist der Umstand, daß Apiinmonomethyläther mit konzentrierter Natronlauge ein schwer lösliches, tiefgelbes Natriumsalz gibt, daß der ganze Zuckerrest nur an einem der beiden Phloroglucinhydroxyle des Apigenins sitzen kann. Es bleibt noch zu beweisen, welches dieser beiden Hydroxyle der Träger ist. Nach allen Erfahrungen, welche aus den Arbeiten von v. Kostanecki über Xanthon- und Flavonderivate hervorgehen, kann nur das der Karbonylgruppe benachbarte Hydroxyl frei sein. Denn solche Hydroxyle lassen sich in jenen Reihen nur schwer methylieren und verleihen den anderen leicht erhältlichen Äthern die Eigenschaft, schwer lösliche, intensiv gelb gefärbte Natriumsalze zu liefern, wie dies beim Apiinmethyläther der Fall ist.

Apiinmethyläther, $C_{28}H_{30}O_{14} + 2H_2O$. Die Methylierung des Apiins (Merck) wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, dabei entstand fast ausschließlich der Monomethyläther. So wurden 5 g Apiin mit 0,4 g Natrium (2 Na auf 1 Apiin) in Methylalkohol mit überschüssigem Jodmethyl 3 Stunden gekocht. Mit dem Apiin hat der Monomethyläther noch die große Gelatinierfähigkeit gemein. Ebenso entsteht dieser Äther beim Kochen (6 Stunden) von 10 g Apiin mit 4 bis 5 g Ätzkali und 20 g Jodmethyl in verdünnter methylalkoholischer Lösung. Der Apiinmonomethyläther bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 185 bis 200° schwankt. (Ursache vielleicht Veränderungen in der Zuckergruppe.) Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, er färbt sich, mit Soda übergossen, ohne sich zu lösen, intensiv gelb, Zusatz von Natronlauge löst ihn leicht, in Ammoniak ist er unlöslich. Wird der Methyläther mit verdünnter Salzsäure gekocht, so entsteht Apigeninmethyläther nach der Gleichung:

$$
\underset{\text{Apiinmethyläther}}{C_{28}H_{32}O_{15}.H_2O} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Apigeninmethyläther}}{C_{16}H_{12}O_5}.
$$

Apigeninmethyläther, $C_{16}H_{12}O_5$. Warzen, aus gelblichen Nädelchen bestehend (aus Alkohol), Schmelzp. 256 bis 257°, unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in heißer Sodalösung, färbt sich dabei stark gelb Kocht man Apigeninmethyläther mit 30proz. Kalilauge, so erhält man als Spaltungsprodukte Anissäure, Phloroglucin und ein Öl, das p-Acetylanisol sein dürfte. Als Apiin 8 Stunden lang mit einem starken Überschuß von Ätzkali und Jodmethyl und wenig Wasser gekocht wurde, konnte neben Methylapiin, welches in verdünntem Alkohol leicht löslich ist, eine kleine Menge einer in Alkohol schwer löslichen Substanz gewonnen werden (etwa 5 Proz. vom angewandten Apiin). Es ist dies die Glykoseverbindung eines Apigenindimethyläthers, $C_{28}H_{24}O_{10}$, von der Formel·

$$C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(O.CH_3)<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C_2HC_6H_4.OCH_3,$$

denn bei der Spaltung dieses Körpers, der Fehlingsche Lösung selbst nicht reduziert, durch Salzsäure, entsteht eine Zuckerart, welche dieses Reagens reduziert, daneben eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_5$, nach der Gleichung $C_{28}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{17}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Dieser Spaltungskörper, der aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln kristallisiert, ist in heißer Soda mit blaßgelber Farbe löslich und leicht löslich in Natronlauge. Er schmilzt bei 264°, das Acetylderivat bei 204°. Es ist vermutlich das Dimethylapigenin.

Auch A G Perkin[1]) setzte seine Untersuchung des Apigenins fort und stellte einige Nitroderivate davon dar. Beim Eintragen von 3 g Apigenin in eine Lösung von 12 g Salpetersäure (1,42) in 60 ccm Wasser löst es sich teilweise auf. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, aus dem Extrakt gewinnt man das Mononitroapigenin $C_{15}H_9O_5NO_2$; orangegelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 302° Es löst sich in verdünnten Alkalien mit oranger Färbung, es färbt etwas stärker als Apigenin selbst. Aus der salpetersauren Lösung scheiden sich beim Eindampfen Krystalle ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose Blättchen bilden und bei 235 bis 236° schmelzen, es ist dies die m-Dinitro-p-oxybenzoesäure Wird Apigenin, in Eisessig suspendiert, mit Salpetersäure (1,42) erwärmt, so entsteht ein Trinitroapigenin (a) $C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$, das kleine, glänzende Nadeln bildet und sich gegen 296° zersetzt Es färbt noch kräftiger als die Mononitroverbindung, kann übrigens mit Vorteil aus dieser selbst durch Nitrieren erhalten werden Ein zweites Trinitroapigenin (b) kann entstehen, wenn Apigenin zu kalter Salpetersäure (1,54) gefügt wird. Glänzende, orangegelbe Blättchen, sintern bei 240°, schmelzen unter Zersetzung bei 245 bis 246°. Der Körper gibt mit Alkalien wenig lösliche Salze und färbt gebeizten Kattun ähnlich wie das Trinitroderivat (a). Wenn 1 g Apigenin portionenweise unter gutem Schütteln in eine Mischung von 12 ccm $HNO_3$ (1,54) und 12 ccm Schwefelsäure eingetragen wird, so erwärmt sich die Lösung beim Stehen etwas, nach 15 Minuten wird in 750 ccm kochenden Wassers gegossen und von etwas Harz rasch abfiltriert, das Filtrat setzt braune Nädelchen ab, die, mit Alkohol

[1]) Journ chem soc 77, 416, 1900.

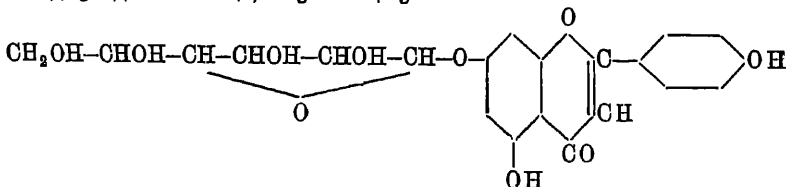
gewaschen, aus Nitrobenzol unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert werden. Der so erhaltene Körper ist ein Tetranitroapigenin, $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4$, farblose Nadeln, die an der Luft rasch gelb werden, Zersetzungspunkt 243 bis 244°. Verdünnt man eine Nitrobenzollösung der Substanz mit Benzol, so erhält man Krystalle, welche Nitrobenzol enthalten und bei 150° schmelzen. Dieses Nitroderivat ist identisch mit einem bei der Nitrierung von Vitexin (s. unten) entstehenden Produkte, für das der Schmelzp. 239 bis 241° angegeben wurde.

Auch das Glykosid des Apigenins, das Apiin, wurde von A. G. Perkin mit Salpetersäure behandelt. Während beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Apiin zu Apigenin und 2 Mol. Zucker gespalten wird, entsteht beim Kochen von Apiin mit Salpetersäure in 60proz. Essigsäure ein Nitromonoglykosid, das Nitroapigetrin, $C_{21}H_{21}O_{11}NO_2$, hellgelbes, krystallinisches Pulver, Schmelzp. 254 bis 255°, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Die Verbindung ist das Nitroderivat eines neuen Glykosides, des Apigetrins, in welchem 1 Apigenin nur mit 1 Zucker verbunden ist, erst beim Kochen mit Salzsäure wird der zweite Zuckerrest abgespalten und das oben beschriebene Mononitroapigenin gebildet.

Um die Natur der Zuckergruppe zu ergründen, unterwarf Vongerichten das Apiin der Säurespaltung. Aus den Ergebnissen dieser konnte er schließen, daß der Zuckerrest in Form eines Disaccharides vorliegt. Wird Apiin mit 0,5- bis 1proz. Schwefelsäure behandelt, so wird nur die Disaccharidgruppe gespalten und zwar in eine Pentose und d-Glukose-apigenin. Die Pentose nannte Vongerichten Apiose.

Spaltung des Apiins in Apiose und d-Glukoseapigenin. 10 g Apiin werden in 1 Liter heißen Wassers gelöst, 70 bis 80 ccm n-Schwefelsäure zugefügt, dann wird $^1/_2$ Stunde gekocht. Der beim Erkalten nach 12stündigem Stehen sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert Aus der wässerig-alkoholischen Lösung fällt das d-Glukoseapigenin in weißgelben krystallinischen Massen aus. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 215 bis 220°. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform und Essigäther, Fehlingsche Lösung wird beim Aufkochen nicht reduziert In seinen übrigen Eigenschaften unterscheidet es sich kaum vom Apiin Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es zu d-Glukose und Apigenin gespalten. Erstere wurde durch ihren Schmelzpunkt und ihr Osazon charakterisiert.

Im Glukoseapigenin sieht Vongerichten[1]) ein Analogon des Mandelsäurenitrilglukosides E. Fischers, d. h. der Glukoserest ist vermittelst der Aldehydgruppe an den Phloroglucinrest gebunden

$$CH_2OH\text{–}CHOH\text{–}\underbrace{CH\text{–}CHOH\text{–}CHOH\text{–}CH}_{O}\text{–}O\text{–}C_6H_2(OH)\langle{}^{O\text{—}C\text{—}C_6H_4\text{—}OH}_{CO\text{—}CH}$$

[1]) Ann Chem. 321, 71.

Die Apiose bleibt bei der soeben beschriebenen Spaltung des Apiins in den Mutterlaugen des d-Glukoseapigenins. Sie wurde daraus in Form eines hellgelben, nicht krystallisierenden Sirups erhalten. Eine geringe Rechtsdrehung wird auf Rechnung der anwesenden Spuren von d-Glukose gesetzt. Mit Phenylhydrazin gibt sie ein Osazon (Schmelzpunkt gegen 155°), mit p-Bromphenylhydrazin ein p-Bromosazon (Schmelzp. 211 bis 212°)

Während im Apiin durch Säuren, je nach der Konzentration, die Zuckergruppe entweder teilweise oder ganz entfernt wird, verläuft die Alkalispaltung derart, daß das Apigeninmolekül aufgespalten wird und die Zuckergruppe unverändert am Phloroglucinrest haften bleibt.

Spaltung des Apiins in 3-Apioseglukosephloroglucin und p-Oxyacetophenon. 20 g Apiin werden mit 200 ccm 25proz. Natronlauge am Rückflußkühler gekocht, bis die Flüssigkeit hellbraun geworden ist, dann verdünnt man, säuert unter Vermeidung von Erwärmung schwach an und äthert aus. Das p-Oxyacetophenon geht in den Äther Die wässerige Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterbleibt ein rotbrauner, auch nach mehrfacher Reinigung nicht krystallisierender Sirup, in welchem das 3-Apioseglukosephloroglucin vorliegt. Reduziert Fehlingsche Lösung nur schwach. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht neben braunen, huminartigen Substanzen eine stark reduzierende Lösung, welche die d-Glukose enthält. Beim Erhitzen mit 1/2proz. Schwefelsäure wird Apiose abgespalten und d-Glukosephloroglucin gebildet

Apiin und Apioseglukosephloroglucin werden weder von Hefe noch von Emulsin angegriffen. Dagegen spaltet Emulsin das d-Glukoseapigenin in d-Glukose und Apigenin.

Aus den angeführten Beobachtungen schließt Vongerichten, daß die bisherige Apiinformel $C_{27}H_{30}O_{16}$ umgeändert werden muß zu $C_{26}H_{28}O_{14}$, weil nicht zwei Hexosemoleküle, sondern ein Hexose- und ein Pentosemolekül darin enthalten sind. Die vorliegenden Analysen stimmen auch besser auf diese neue Zusammensetzung — Die in der Literatur verbreitete Angabe, daß Apiin rechtsdrehend sei, stellte sich als unrichtig heraus. Eine 6proz. alkalische Apiinlösung zeigt bei Auerlicht eine spezifische Drehung von $\alpha_{\text{Auer}}^{28}$ = etwa —130°.

Für das zweite im Petersilienkraut vorkommende Glykosid (Disaccharid eines Luteolinmethyläthers) dürften zweifelsohne diese Beobachtungen auch gelten, so daß auch dessen Formel nicht $C_{28}H_{32}O_{16}$, sondern $C_{27}H_{30}O_{15}$ wäre.

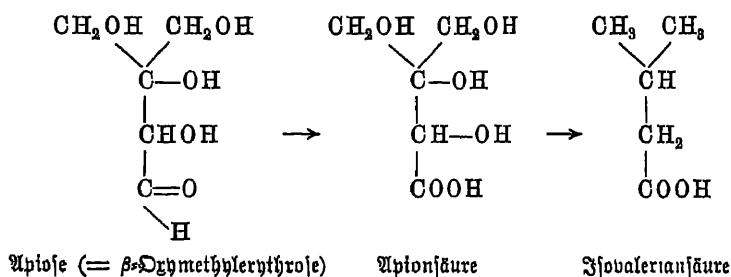
## Natur der Apiose

Die vom Glukoseapigenin befreite Apiose ist eine durch Hefe nicht vergärbare Pentose. Sie liefert jedoch nicht die charakteristischen Reaktionen dieser Zucker. mit verdünnter Salzsäure Furfurolbildung, mit Phloroglucin und Salzsäure kirschrote Färbung. Hätte, wie wohl anzunehmen gewesen wäre, eine Ketopentose vorgelegen, so würde sie bei der Reduktion einen der bekannten Pentite ergeben haben Bei der Reduktion entsteht ein öliges Produkt, das, mit Brom und Alkali zurückoxydiert und mit Phenylhydrazin behandelt, das Apioseosazon, Schmelzp. 156°, wieder lieferte. Die fünfgliedrige Kette war demnach intakt

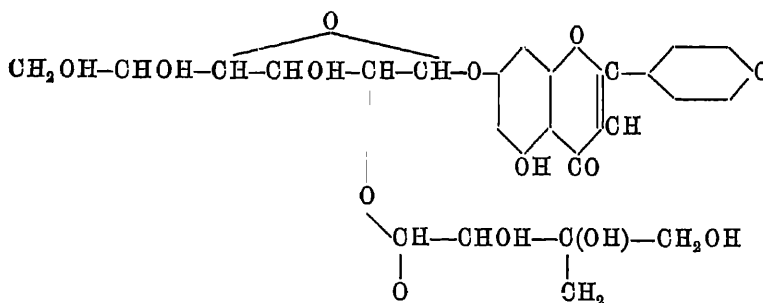
geblieben, und da der vorliegende Pentit mit keinem der bekannten mit norm Kette identisch war, so schloß Vongerichten auf eine Verbindung mit zweigter Kette. Diese Annahme bewies er folgendermaßen

Durch Oxydation erhielt er eine Tetraoxyvaleriansäure mit dersel Kohlenstoffanzahl. Bei der Oxydation einer Ketopentose mit normaler Koh stoffkette müßte unter diesen Bedingungen eine Sprengung des Moleküls st finden, etwa unter Bildung von Glykolsäure und Glycerinsäure. Unter dingungen, unter welchen eine Pentose mit normaler Kette Trioxyglutarsä liefert, entstand eine von den bekannten Tetraoxyvaleriansäuren mit norm Kette verschiedene Säure, die Vongerichten Apionsäure nennt. Daß dieser eine verzweigte Kette vorliegt, bewies er unanfechtbar durch die Ül führung in Isovaleriansäure. Es liegt demnach in der Apiose $\beta$-Oxymethylerythrose[1]) vor

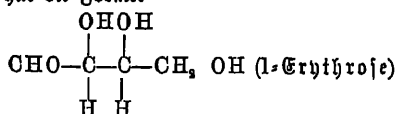
$$\begin{matrix} CH_2OH\ \ CH_2OH \\ \diagdown\ \diagup \\ C-OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ C{=}O \\ \diagdown H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH\ \ CH_2OH \\ \diagdown\ \diagup \\ C-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\ \ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Apiose (= $\beta$-Oxymethylerythrose) Apionsäure Isovaleriansäure

Was die Konstitutionsformel des Apiins betrifft, bevorzugt Vongericht eine Formel, in der die Pentose entweder direkt an die Aldehydgruppe d-Glukose oder wenigstens an die in $\alpha$-Stellung zur Aldehydgruppe stehe sekundäre Alkoholgruppe gebunden ist.

$$CH_2OH-CHOH-\overbrace{CH-CHOH-CH-CH}^{O}-O-[C_6H_2(OH)]\text{(Flavonring: }O,\ C-C_6H_4-O\ldots,\ CH,\ CO)$$

$$\begin{matrix} | \\ O \\ \diagdown CH-CHOH-C(OH)-CH_2OH \\ |\qquad\qquad\ \ | \\ O \qquad\qquad CH_2 \end{matrix}$$

Über die Synthesen des Apigenins s. u. Synthesen in der Flavonreihe.

[1]) Die Erythrose, die durch Oxydation der Arabonsäuren dargestellt wu der Aldehyd des Erythrites, hat die Formel

$$CHO-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CH_2\,OH \text{ (l-Erythrose)}$$

## Farbstoff der Blätter von Robinia pseudacacia.

### Acacetin (Apigenin-Monomethyläther).

Robinia pseudacacia, die „falsche“ Akazie, ist in Nordamerika eimisch, von Pennsylvanien bis Carolina, und wiid dort viel als Nutzholz erwendet.

Auch bei uns ist sie schon lange angebaut, früher als Zierpflanze, jetzt ber auch ihres Holzes wegen.

Während sich in den Blüten das von Zwenger und Dronke entdeckte Juercetinglykosid Robinin befindet, hat A. G. Perkin[1]) in den Blättern ine neue Substanz, das Acacetin, aufgefunden.

Ein wässeriges Dekokt der Blätter wuide mit basischem Bleiacetat be- andelt, der hellgelbe Niederschlag wurde mit kochender verdünnter Schwefelsäure 'rlegt. Aus dem Filtrate vom Bleisulfat konnte der neue Körper, das lcacetin, mit Äther extrahiert werden in einer Ausbeute von 0,14 Proz. Rohsubstanz

Die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigte Verbindung at die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_{5}$, sie stellt fast farblose Nadeln vor, in lkalien losen sie sich mit blaßgelber Farbe.

Alkoholisches Bleiacetat erzeugt einen gelben Niederschlag. Ein Kalium- ılz konnte mit Kaliumacetat nicht erhalten werden, ebenso keine Verbindung ıit Mineralsäuren. Da der Körper nur sehr wenige färbende Eigenschaften 'sitzt, so dürfte er auch keine orthoständige Hydroxylgruppen enthalten Mit 5chwefelsäure gibt Acacetin eine blaßgelbe Lösung, mit alkoholischem Eisenchlorid ne tief rotbraune Färbung.

Diacetylacacetin, $C_{16}H_{10}O_{5}(C_{2}H_{3}O)_{2}$. Farblose Nadeln, wenig in lkohol löslich, Schmelzp. 195 bis 198°.

Mit Kali geschmolzen liefert Acacetin: Phloroglucin und para-Oxy- :nzoesäure. Der Farbstoff enthält eine Methoxylgruppe. Kocht man n mit Jodwasserstoff (nach Zeisel), so entsteht neben Jodmethyl eine Sub- ınz, die unzweifelhaft Apigenin ist, der Farbstoff der Petersilie.

Daıaus geht hervoı, daß Acacetin ein Monomethyläther des Api- enins ist.

## Farbstoff aus Lotus arabicus.

Lotus arabıcus L. ist ein kleines Kraut mit roten Blüten, es ist in gypten heimısch und wächst überall durch ganz Nubien. Am Nil, oberhalb ıxor, sieht man weithin seine grünen Felder sich ausbreiten

Die Aıaber nennen die Pflanze „Khuther“; sie benutzen sie als Vieh- tter, aber nur, wenn die Samen vollständig ausgereift sind. Die junge

[1]) A G. Perkin, Journ. chem. soc 77, 430 (1900)

Pflanze dagegen enthält ein sehr starkes Gift, das für das Vieh tödlich ist, wenn auch einige in Ägypten einheimische Tiere gegen das Gift immun geworden sind.

Dunstan und Henry [1]) verdanken wir eine genaue Untersuchung der wirksamen Bestandteile des Lotus arabicus, diese Forscher fanden darin ein Glykosid, das Lotusin, das sich weiter spalten ließ zu einem Flavonderivate, dem Lotoflavin.

## Glykosid: Lotusin.

Die getrocknete Pflanze wurde mit Methylalkohol extrahiert, das Dekokt eingedunstet, mit Wasser von Chlorophyll und Harz befreit und dann mit Bleiacetat behandelt zur Entfernung von Gerbstoffen, Gummi usw. Die wässerige gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der sirupöse Rückstand schied nach längerem Stehen gelbe Nadeln ab; sie wurden von dem nicht kristallisierenden Teile durch Aufstreichen auf porösen Ton getrennt. Aus 1 kg getrockneter Blätter wurden etwa 25 g erhalten.

Lotusin bildet nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol hellgelbe Nadeln von bitterem Geschmack und unbestimmtem Schmelzpunkte. Durch Bleiacetat wird es nicht gefällt. Der Körper hat die Zusammensetzung: $C_{28}H_{31}O_{16}N$.

Wird das Lotusin kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so wird es gespalten zu einem schwer löslichen gelben Körper, dem Lotoflavin, zu Glukose und Blausäure.

## Lotoflavin, $C_{15}H_{10}O_6$.

Zur Bereitung des Lotoflavins werden zweckmäßig die nicht krystallisierenden Anteile von der Darstellung des Glykosides benutzt. Beim Erwärmen mit Salzsäure scheidet sich zuerst etwas Harz ab, es wird rasch davon abfiltriert, aus dem Filtrate krystallisieren dann sofort die gelben Nadeln des Lotoflavins aus. Man krystallisiert am besten aus kochendem Eisessig um, die glänzenden gelben Nadeln schmelzen nicht scharf oberhalb 200°. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Alkalilaugen mit schöner gelber Farbe. Sie ist unlöslich in Chloroform, Äther und Petroleumäther. In der alkoholischen Lösung erzeugen lösliche Blei- und Bariumsalze orangerote Niederschläge.

Die Spaltung des Glykosides Lotusin erfolgt nach der Gleichung

$$C_{28}H_{31}O_{16}N + 2\,H_2O = \underset{\text{Glukose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lotoflavin}}{C_{15}H_{10}O_6} + HCN$$

Tetraacetyllotoflavin, $C_{15}H_6O_2(C_2H_3O_2)_4$. Das Tetraacetylderivat entsteht bei 2stündigem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade.

[1]) Dunstan u. Henry, Philos. Trans. Royal Soc. London 194, 515 (1901).

Der Körper bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 178°

Trimethyläther des Lotoflavins, $C_{15}H_7O_3(O.CH_3)_3$. Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf Lotoflavin entstehen zwei isomere Trimethyläther; sie können durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol getrennt werden.

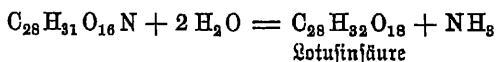
Die α-Form bildet Rosetten von glänzend gelber Farbe, ihr Schmelzpunkt liegt bei 125°, die β-Form, die leichter lösliche der beiden, krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln von Altgoldfarbe, sie schmilzt bei 175°. Die letztere Form ist in die α-Form überführbar, wenn sie mit Methylalkohol längere Zeit gekocht wird.

Acetyltrimethyllotoflavin, $C_{15}H_6O_2(O.CH_3)_3 . C_2H_3O_2$. Beim Behandeln der beiden Trimethyläther mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht dasselbe Monoacetylderivat, es krystallisiert aus heißem Alkohol in blaßgelben Nadeln vom Schmelzp. 147°.

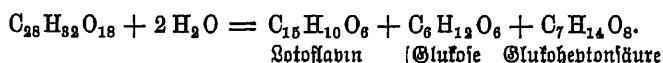
Wird Lotoflavin mit Alkali geschmolzen, so erhält man β-Resorcylsäure und Phloroglucin.

Trägt man das Glykosid Lotusin in 20proz. alkoholische Kalilauge ein, so löst es sich unter Ammoniakentwickelung auf. Es fällt bald ein in gelben Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz aus, das Salz der Lotusinsäure. Ihr Silbersalz wurde analysiert, die Säure ist einbasisch und entstand nach folgender Gleichung:

$$C_{28}H_{31}O_{16}N + 2\,H_2O = C_{28}H_{32}O_{18} + NH_3$$

Lotusinsäure

Wird das Kaliumsalz der Lotusinsäure mit verdünnter Salzsäure versetzt und etwas eingedampft, so scheiden sich bald die gelben Nadeln des Lotoflavins ab, daneben entsteht Glukose und Glukoheptonsäure = Glukosecarbonsäure. $CH_2OH(CH.OH)_5—COOH$. Die hydrolytische Spaltung der Lotusinsäure erfolgt also nach der Gleichung

$$C_{28}H_{32}O_{18} + 2\,H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_8.$$

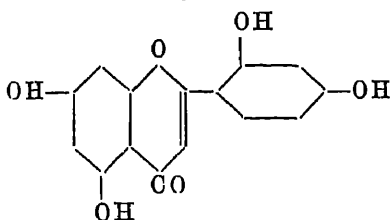
Lotoflavin [Glukose Glukoheptonsäure

Der Abbau des Lotusins vollzieht sich nach folgendem Schema.

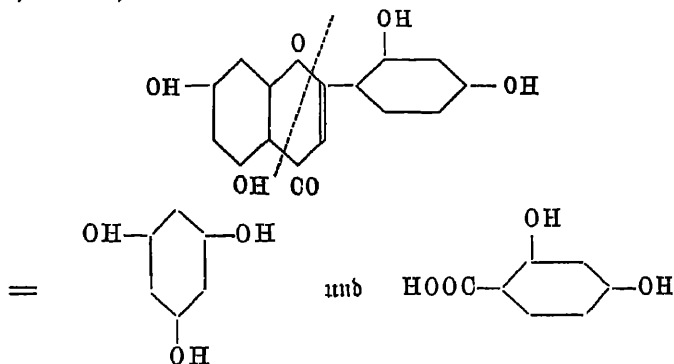
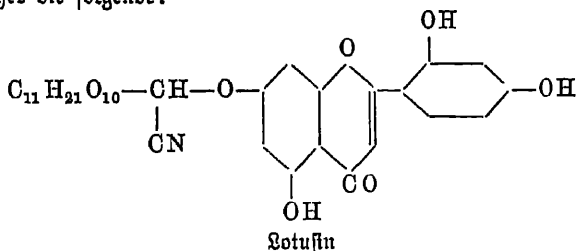
Lotusin

| (Saure Spaltung.) | (Alkalische Spaltung.) |
|---|---|
| Lotoflavin, Glukose, Blausäure | Lotusinsäure |
| | (Hydrolyse mit Säuren.) |
| | Lotoflavin, Glukose, Glukosecarbonsäure. |

## Konstitution des Lotoflavins.

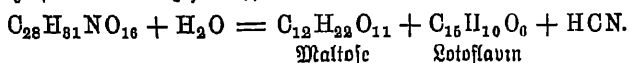
Es ist zweifellos, daß das Lotoflavin ein Pyron- bzw. Flavonderivat ist, angesichts der Spaltungsprodukte Phloroglucin und β-Resorcylsäure.

Es besitzt vier Hydroxylgruppen, von denen sich aber nur drei methyliere lassen; es verhält sich also wie Quercetin, Myricetin usw. Ferner gibt e weder mit Schwefelsäure noch mit Kaliumacetat eine jener so charakteristische Verbindungen, wie sie von A. G. Perkin [1]) bei einer ganzen Reihe von Flavonderivaten aufgefunden worden sind, welche die beiden Hydroxylgruppen de Benzolkernes in der ortho-Stellung besitzen. Faßt man das alles zusamme so ergibt sich für das Lotoflavin mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel:

Die Aufspaltung zu *β-Resorcylsäure* und *Phloroglucin* vollzieh sich nach dem Schema

= und

Was nun die Konstitution des *Glykosides Lotusin* betrifft, so ist e ziemlich sicher die folgende:

Lotusin

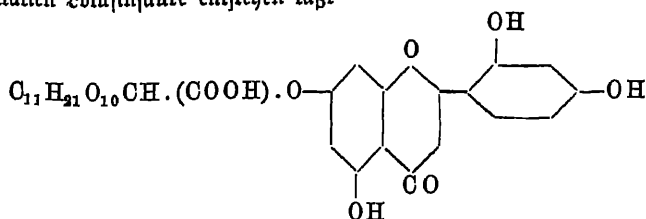
Es zerfällt bei der Hydrolyse mit Säuren

$$C_{28}H_{31}NO_{16} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_{15}H_{10}O_6 + HCN.$$

Maltose Lotoflavin

[1]) A. G. Perkin und Pate, Journ chem soc 67, 647 (1895), 75, 433.

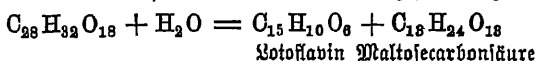
Maltose wird sofort weiter gespalten in Glukose, während die Hydrolyse mit Alkalien Lotusinsäure entstehen läßt:

$$C_{11}H_{21}O_{10}CH.(COOH).O-$$

OH
O
—OH
CO
OH

Lotusinsäure

Diese Säure wird durch Mineralsäuren weiter gespalten zu:

$$C_{28}H_{32}O_{18} + H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + C_{13}H_{24}O_{13}$$

Lotoflavin Maltosecarbonsäure

und die Maltosecarbonsäure zerfällt sogleich weiter zu Glukose und Heptoglukonsäure.

Es mag noch erwähnt werden, daß Lotusin zwar wohl durch Salzsäure, nicht aber durch Schwefelsäure gespalten wird.

# III. Flavonolfarbstoffe.

## Kämpferol.

### Farbstoffe der Galangawurzel[1]).

In den Jahren 1899 bis 1900 erschienen Untersuchungen von Ciamician und Silber[2]) und von Giuseppe Testoni[3]) über die Bestandteile der Galangawurzel. Beide Male wurde zweckmäßig ein käuflicher alkoholischer Extrakt der Wurzel benutzt, er wurde kalt mit dem doppelten Volumen Benzol versetzt; nachdem vom Ungelösten abfiltriert worden war, wurde der in kaltem Benzol unlösliche krystallinische Rückstand mit Benzol gewaschen. Dann wurde er in der gleichen Menge Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst, nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von Krystallen. Es wurde scharf abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen.

Das Kämpferid wird am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert, man gewinnt es in Form von goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 227 bis 229°, doch enthält es dann noch 1 Mol Methylalkohol. Dieser entweicht vollständig bei 100°.

Als Ergänzung zu dem schon im ersten Bande über Kämpferid und seine Derivate Mitgeteilten (Bd. I, S. 80) mögen hier noch folgende Ergebnisse der Arbeiten von Ciamician und Silber und von Testoni angeführt werden.

[1]) Eine ausführliche Mitteilung über Herkunft und Geschichte der Galantwurzel findet man in dem Werke von Gildemeister und Hoffmann Die ätherischen Öle. Berlin 1899, S. 401 — [2]) Ciamician u Silber, Ber d. d. chem. Ges. 32, 861 (1899) — [3]) G. Testoni, Gazz chim ital 30, II, 327 (1900)

Triacetylkämpferid, $C_{15}H_6O_5(C_2H_3O)_3O.CH_3$ (E. u. S. T.). Entsteht bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Fast vollkomme[n] weiße Nadeln, Schmelzp. 193 bis 194°.

Tribenzoylkämpferid, $C_{15}H_6O_5(C_7H_5O)_3O.CH_3$ (T.). Entsteht bei[m] Kochen mit Benzoylchlorid Weiße, elektrische Krystalle, Schmelzp. 177 bis 178

In den Mutterlaugen der Trisubstitutionsderivate finden sich stärker gefärbte Substanzen, vielleicht die von Jahns und Gordin beschriebenen Disubstitutionsderivate, übrigens ist es ebenso wahrscheinlich, daß das Diacetyl- un[d] das Dibenzoylkämpferid dieser Autoren unreine Triderivate gewesen sind.

Methylderivate. Kocht man Kämpferid mit Jodmethyl und Kali, [so] entsteht ein bei 178° schmelzender Körper, der gelbe quadratische oder rekta[n]guläre Tafeln bildet (E. u. S.) (T.). Es sind drei Methylgruppen eingetrete[n] aber nur zwei davon lassen sich nach Zeisels Methode nachweisen, es schei[nt] also, als ob die dritte irgendwo in den Kern getreten sei. Die Substanz h[at] die Formel $C_{19}H_{20}O_6$, zwei andere noch daneben auftretende Körper konnt[en] nicht näher untersucht werden, da sie in zu kleiner Menge entstanden, der ei[ne] bildet gelbe wollige Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°, der andere glänzen[de] gelbe Nadeln, die bei 138 bis 140° schmelzen.

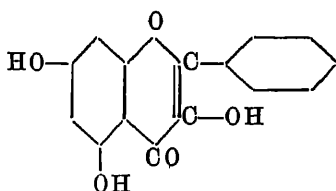
Kämpferiddiäthyläther, $C_{16}H_{10}O_6(OC_2H_5)_2$ (T). Entsteht fast au[s]schließlich beim Äthylieren des Kämpferids Feine gelbe, baumwollarti[ge] Nadeln (aus Methylalkohol), Schmelzp. 137 bis 139°. Leicht löslich in d[en] organischen Solventien, schwer in Wasser. Daneben bildet sich in sehr klein[er] Menge ein Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_6O_3(C_2H_5)(O.C_2H_5)$ $(O.CH_3)$. Er bildet feine gelbe Nadeln (aus Petroläther) vom Schmelzp. 1[2]... bis 126°.

Wird der Diäthyläther mit Kali geschmolzen, so entstehen Monoäthy[l]phloroglucin und Anissäure.

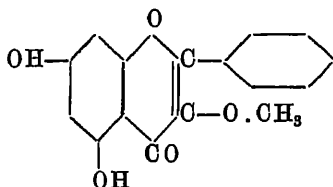
Galanginmonomethyläther, $C_{15}H_9O_4(O.CH_3)$ Diese Verbindu[ng] ist in der Galangawurzel enthalten und krystallisiert mit dem Kämpferid [zu]sammen aus dem zum Umlösen benutzten Alkohol. Aus Methylalkohol u[m]krystallisiert, bildet er hellgelbe, quadratische Tafeln, die gegen 300° schmelz[en]. Sie lösen sich in konzentrierter Kalilauge mit intensiv gelber Farbe, aus ei[ner] Lösung in konzentrierter Natronlauge fällt das Natriumsalz in feinen, gel[ben] Nadeln aus.

Diacetylderivat, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Gelblichweiße Blättchen v[om] Schmelzp. 175 bis 176° Läßt man Brom darauf einwirken, so entsteht [ein] Dibromadditionsprodukt, $C_{20}H_{16}O_7Br_2$, das, aus Eisessig umkrystallisi[ert] gelbe Nadeln vom Schmelzp. 202° bildet.

Bei der Oxydation liefert dieser Monomethyläther Benzoesäure und O[xal]säure (vgl. auch: Robinin, Bd. II, S. 27). Reduziert man dagegen [mit] Jodwasserstoffsäure, so entsteht Galangin, wodurch bewiesen wird, daß hier [ein] Derivat dieses Körpers vorliegt:

O
HO— C—
C—OH
CO
OH

Galangin

A. G. Perkin und Allison[1]) haben den Galanginmonomethyläther von Testoni aufgespalten, indem sie durch eine alkalische Lösung Luft durchleiteten. Dabei wurde Benzoësäure gebildet, neben einem Phenolderivate, das bei der Kuppelung mit Diazoniumsulfat bei Gegenwart von Soda Trisazobenzolphloroglucin lieferte. Es geht daraus hervor, daß in diesem Äther die Methylgruppe sich nicht im Phloroglucinkerne befinden kann, so daß dem Körper folgende Formel zugeschrieben werden muß:

O
OH— C—
C—O.$CH_3$
CO
OH

## Farbstoff der Blüten von Delphinium Consolida.

### Kämpferol.

In den Blüten des „Asbarg" (Delphinium zalil) haben seinerzeit A. G. Perkin und Pilgrim[2]) neben Isorhamnetin und Quercetin noch einen dritten Farbstoff in sehr kleiner Menge aufgefunden (siehe Bd. I, S. 43). Um diesen dritten Stoff genauer untersuchen zu können, benutzten A. G. Perkin und E. J. Wilkinson[3]) die viel leichter zugänglichen Blüten von Delphinium Consolida.

Delphinium Consolida, L. (Ranunculaceae), ist eine in Mitteleuropa fast überall ziemlich verbreitete, wild wachsende Pflanze, der gemeine Rittersporn. Der Name „Consolida" rührt wahrscheinlich davon her, daß die Pflanze in alten Zeiten zum Heilen von Wunden gebraucht worden ist.

Ein von Merck in Darmstadt bezogener Extrakt der Blüten von Delphinium Consolida wurde in kochendem Wasser gelöst (100 g in $4^1/_2$ Liter) und nach Zugabe von 30 ccm Schwefelsäure von einem schmierigen Niederschlage und einer ziemlich beträchtlichen Menge Gips filtriert. Die heiße Flüssigkeit wird nach Zusatz von 100 ccm Schwefelsäure eine Stunde gekocht. Beim Stehen über Nacht scheidet sich ein dunkler, harziger Niederschlag ab, der den

[1]) A. G. Perkin u. Allison, Journ. chem. soc. 81, 472 (1902). — [2]) A. G. Perkin u. Pilgrim, Journ. chem. soc. 73, 267 (1898). — [3]) A. G. Perkin u. Wilkinson, ibid. 81, 585 (1902).

Farbstoff enthält, er wurde mit kochendem Alkohol ausgezogen und der Extr
auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zugabe von Äther, der ein t
riges Produkt ausfällt, wird mit Wasser gewaschen, bis keine Verunreinigung
mehr sich ausscheiden. Die nach dem Verdunsten des Äthers entstandene ha
krystallinische Masse wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol u
krystallisiert

Der Körper, der die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ hat, bildet hellgel
Nadeln vom Schmelzp. 276 bis 277°. Er ist leicht löslich in heißem Alkoh
ebenso in Alkalien mit gelber Farbe. Alkoholisches Bleiacetat gibt einen oran
farbigen Niederschlag, Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Die Verbi
dung enthält keine Methoxylgruppen Mit Kaliumacetat entsteht in heiß
alkoholischer Lösung ein gelbes Kaliumsalz, das durch Wasser zersetzt wird,
gleicht sehr den analogen Salzen der Körper der Quercetinreihe.

Ebenso erhält man mit Schwefelsäure ein Sulfat, das orangerote, glitzer
Nadeln bildet. Das Hydrobromid und -chlorid sind sehr unbeständig, das Jo
hydrat konnte analysiert werden.

Mit Brom in Eisessiglösung erhält man ein in hellgelben Nadeln k
stallisierendes, wenig in heißem Eisessig lösliches Tribromid vom Schmelzp. 2
bis 277°. In Alkalien mit orangegelber Farbe löslich.

Tetraacetylverbindung, $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_3$. Farblose Nadeln S
schmelzen zuerst bei 116°, sind vollkommen flüssig bei 120°, werden l
weiterem Erhitzen wieder fest und schmelzen noch einmal bei 181 bis 18
Dieses eigentümliche Verhalten rührt vielleicht von einer minimalen Veru
reinigung her

Als die Substanz mit Alkali geschmolzen wurde, konnten Phlorogluc
und para-Oxybenzoësäure erhalten werden.

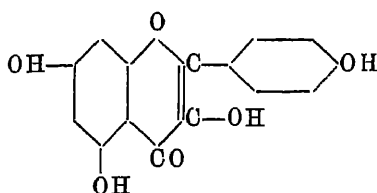
Was die Färbeeigenschaften der Substanz aus den Blüten des Rittersport
betrifft (auf gebeizter Wolle untersucht), so sind sie denen des Morins se
ähnlich.

| | Chrombeize | Tonerde | Zinn | Eisen |
|---|---|---|---|---|
| Farbstoff aus dem Rittersporn | Braungelb | Gelb | Citronengelb | Tiefes Olivbraun |
| Morin . . . . | Olivgelb | Mattes Gelb | Helles Gelb | |

Alle Eigenschaften dieses Farbstoffes stimmen genau überein mit jenen d
Kämpferols, das von Gordin [1]) zuerst beschrieben worden ist (Bd. I, S. 8
82), ebenso sind die Schmelzpunkte der Acetylderivate identisch. Um sicher
gehen, stellten Perkin und Wilkinson Kämpferid und Kämpferol aus d
Galangawurzel dar, das letztere erwies sich als durchaus identisch mit der Su
stanz aus der Ritterspornblüte, auch zeigte das Acetylderivat die gleichen eige
tümlichen Erscheinungen beim Schmelzen.

Der Farbstoff der Blüten von Delphinium consolida ist also Kämpfero

[1]) Gordin, Dissertation, Bern 1897 Vgl. auch Kostanecki u Tambor, B
d. d chem Ges 28, 2302 (1895). Herstein u. Kostanecki, Ber 32, 318 (189
v. Kostanecki u. Rosicki, Ber. d. d chem. Ges 32, 2257 (1899), 34, 3721 (190

O
OH— C— OH
C—OH
CO
OH

Kämpferol.

## Gelber Farbstoff aus Indigo.

### Kämpferol und ein Kämpferolglykosid.

Schon im Jahre 1866 haben Bolley und Crinsoz[1]) einen goldgelbe ladeln bildenden Farbstoff beschrieben, den sie aus Indigo durch Sublimation .halten hatten Er sublimierte bei 130°, war in Wasser wenig, aber in Soda iit gelber Farbe löslich. Noch früher erwähnte Henry[2]) das Vorkommen nes gelben Farbstoffs in Poligonum tinctorium, einer Indigo liefernden 'flanze. Er will ihn durch Extraktion der trockenen Blätter mit Äther halten haben.

Erst vor kurzem hat Rawson[3]) in Indigosorten aus Java das Vor- andensein eines gelben Farbstoffes nachgewiesen, durchschnittlich in einer Aus- eute von 3 bis 4 Proz., doch in einem Falle bis zu 20 Proz. Diese Sub- anz löste sich in Alkalien mit tief gelber Farbe, sie sublimierte zum Teil beim rhitzen und hatte die Eigenschaften eines Beizenfarbstoffes, indem sie auf hrombeize Färbungen erzeugte, ähnlich den mit Weinblättern oder Wau er- altenen. Der Farbstoff konnte dem gepulverten Indigo leicht durch Behandeln iit Alkalien oder Ammoniak entzogen werden. Die Indigosorte, welche Raw- on benutzte, war Indigofera arrecta.

Bergtheil[4]) gab noch unlängst an, daß der von Rawson beschriebene elbe Farbstoff fast in allen in Pusa (Stadt in Hindostan, am Golf von utsch) fabrizierten Indigosorten (aus Indigofera arrecta) vorhanden gewesen i, wenn auch nur in kleiner Menge

Von A. G. Perkin[5]) ist dieser gelbe Farbstoff eingehend und mit Erfolg ntersucht worden.

Durch Sublimation von raffiniertem bengalischen Indigo, der 92 Proz. ndigotin enthielt, unter beschränktem Luftzutritt, konnte zuerst eine kleine Menge nes Köpers von der Zusammensetzung $C_{15}H_8N_2O_2$ erhalten werden[6]). Es ıar aber jedenfalls nicht das „Indigogelb" von Bolley und Crinsoz, denn ıeder war es in Alkalien löslich noch sublimierte es unter 160°.

Von Herrn Rawson erhielt Perkin 3 g eines javanischen Indigos, der

[1]) Bolley u. Crinsoz, Jahresb 1866, S 573 — [2]) Henry, Gmelins andbuch der Chemie 1846, S 50 — [3]) Rawson, Journ Soc. Chem Ind 1899, 3, 251 — [4]) Bergtheil, Report of the Indigo Station, Sirsiah, Calcutta 906 — [5]) A G Perkin, Proceed Chem. Soc. 20, 172 (1904), Journ chem oc 91, 435 (1907). — [6]) Derselbe, Proceed Chem Soc 22, 198 (1906)

den gelben Farbstoff enthielt, er unterschied sich äußerlich nicht von gewöhnlich Indigo, gab aber mit Alkalien einen tief gelben Extrakt.

Die Probe löste Perkin in kochendem Alkohol und goß die grüne Lösu in Äther. Die Flüssigkeit wurde nun gut mit Wasser gewaschen, beim V dunsten des Äthers blieb ein fester Rückstand, der aus verdünntem Alkohol u schließlich aus Essigsäure umkrystallisiert wurde. Der Körper von der Z sammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ bildete glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzp 27 bis 277°, er löste sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe.

Sein Acetylderivat, $C_{23}H_{18}O_{10}$, bildete, aus Alkohol umkrystallisie farblose Nadeln vom Schmelzp. 181 bis 182°. Aus Methylalkohol krystallisi wurde der Körper beim Erhitzen bei 116° weich, bei 120° flüssig und b höherem Erwärmen wieder fest, er schmolz schließlich bei 181 bis 182°. Gen so verhält sich das Tetraacetylderivat des Kämpferols (siehe Bd II, S. 2 da alle anderen Eigenschaften des Farbstoffes, so auch sein Färbevermögen, r denen des Kämpferols identisch sind, so ist kein Zweifel, daß der gelbe Far stoff aus Indigo Kämpferol ist.

Auch in anderen Javaindigos konnte Kämpferol aufgefunden werd Obgleich das Verfahren der Indigodarstellung in Java von den Hollände geheim gehalten wird, weiß man doch, daß drei Methoden benutzt werden o wurden, sie werden beschrieben als: „Der neue Prozeß mit heißem Wasse „der neue Prozeß mit kaltem Wasser“ und „der alte Prozeß, in dem ke Chemikalien gebraucht werden“. In allen Proben von nach diesen drei V fahren dargestellten Indigos konnte Kämpferol nachgewiesen werden, allerdin nur in Ausbeuten bis zu 0,2 Proz.

## Das Glykosid: Kämpferitrin.

Es gelang Perkin, zu zeigen, daß Kämpferol im Indigo in Form ein Glykosides enthalten ist. Er benutzte dazu die getrockneten Blätter v *Indigofera arrecta*, einer Indigoart, welche in Natal heimisch ist, a schon lange in Java kultiviert wird

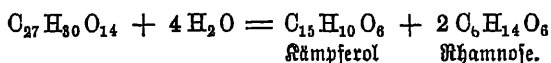
Die Blätter wurden während sechs Stunden mit dem zehnfachen Gewic kochenden Wassers ausgezogen, der Extrakt wurde zur Trockne eingedamp der Rückstand mit kochendem Alkohol (nach dem Vermischen mit Sand) a genommen. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Konzentrieren mit Wass behandelt, auf ein kleines Volum eingedampft und filtriert. Aus dem Filtr schieden sich beim Stehen Krystalle ab, welche zuerst mit Chloroform gewasch dann mehrere Male mit Wasser und endlich aus verdünntem Alkohol umk stallisiert wurden.

Der lufttrockene Körper hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{14}$ $3^1/_2 H_2$ Das Krystallwasser entweicht bei 100°, wird aber wieder aufgenommen be Stehen an der feuchten Luft.

Diese Substanz, das Kämpferitrin, bildet glänzende, fast farblose Nade sie werden beim Erhitzen bei 190 bis 192° weich und schmelzen bei 201 bis 20 Sie ist nicht leicht löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, Alkali

färben diese Lösungen schwach gelb. Wässeriges Bleiacetat gibt keinen, Bleiessig aber einen schön gelben Niederschlag; Eisenchlorid erzeugt eine grünbraune Färbung.

Wird dieses Glykosid mit sehr verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit gekocht, so wird es gespalten in Kämpferol und Rhamnose nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{30}O_{14} + 4\,H_2O = \underset{\text{Kämpferol}}{C_{15}H_{10}O_6} + \underset{\text{Rhamnose.}}{2\,C_6H_{14}O_6}$$

Ein Glykosid des Kämpferols ist auch, wie A. G. Perkin gezeigt hat, das Robinin (aus Robinia pseudacacia) (siehe unten). Beide Glykoside besitzen keine färbenden Eigenschaften, sind aber jedenfalls voneinander verschieden, denn Robinin gibt bei der Hydrolyse Glykose und Rhamnose.

Was die Ausbeute an dem Glykosid betrifft, so liefern 250 g trockene Blätter etwa 1,5 g, doch bleibt noch viel davon in den wässerigen Mutterlaugen, woraus es nur schwer gewonnen werden kann. An Kämpferol werden ungefähr 2 Proz. erhalten, das würde 4 Proz. Kämpferitrin entsprechen. Die jungen Blätter enthalten mehr davon als die alten, in denen es ganz fehlen kann.

Was nun das Indigogelb von Bolley und Crinsoz betrifft, so kann es mit Kämpferol nicht identisch sein.

Die Hydrolyse des Kämpferitrins kann wohl durch die Einwirkung eines Enzymes erfolgen. Anderseits, wenn, wie dies in Java geschieht, der rohe Indigoschlamm mit etwas Schwefelsäure gekocht wird, so muß das Glykosid durch diese gespalten werden, und das in Wasser schwer lösliche Kämpferol bleibt beim Indigo.

## Robinin, Glykosid des Kämpferols.

Wie schon früher gezeigt worden ist (siehe oben, S. 16), enthalten die Blätter der Robinia pseudacacia Acacetin, einen Monomethyläther des Apigenins. Schon vor geraumer Zeit haben ferner Zwenger und Dronke[1]) in den Blüten derselben Pflanze ein Glykosid des Quercetins aufgefunden, das Robinin. Indessen schien eine Revision dieser letzteren Arbeit angebracht, denn erstens besitzen diese Blüten keine färbenden Eigenschaften, und ferner war zur damaligen Zeit noch nicht bekannt, daß diese Flavonfarbstoffe Krystallwasser äußerst hartnäckig zurückhalten.

Die Akazienblüten wurden von A. G. Perkin[2]) vier Stunden lang mit dem zehnfachen Gewichte kochenden Alkohols digeriert, der Rückstand wurde ausgepreßt und noch einmal in ähnlicher Weise behandelt. Aus dem schwach grünen Extrakte schied sich beim Erkalten ein Wachs aus, von dem abfiltriert wurde. Dann wurde etwas eingedampft, in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt, der Alkohol war vorher durch Destillation entfernt worden. Die Krystalle, die sich beim Stehen der Lösung ausschieden, wurden mit einer Mischung von

[1]) Zwenger u. Dronke, Ann. d. Chem. Suppl. I, 263 (1861). — [2]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 81, 473 (1902).

Alkohol und Chloroform gewaschen und dann mehrmals aus Wasser unter Z
satz von Tierkohle umkrystallisiert.

190 g Blüten lieferten 1,76 g rohes Robinin Robinin bildet blaßgel
Nadeln vom Schmelzp. 196 bis 197°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte auf die Form
$C_{33}H_{42}O_{20}$, während Zwenger und Dronke früher die Formel $C_{25}H_{30}O$
aufgestellt hatten. Lufttrockenes Robinin enthält 8 Mol. Krystallwasser

Kocht man das Glykosid mit verdünnter Schwefelsäure zwei Stunden lan
so werden im Mittel 38 Proz Farbstoff erhalten. Dieser ist aber nic
Quercetin, sondern Kämpferol:

```
                 O
OH—⟋  ⟍ ⟋  ⟍C—⟋   ⟍—OH
   |    |    ‖   ⟍   ⟋
   |    |    C—OH
    ⟍  ⟋ ⟍  ⟋
     |    CO
     OH
```

Es geht dies mit Sicherheit hervor aus den Eigenschaften des Acetylderivate
und aus den Produkten der Kalischmelze (Phloroglucin und p-Oxybenzoesäur
und nicht etwa Protokatechusäure).

Die bei der Spaltung des Robinins entstandenen Zucker wurden auf di
gewöhnliche Weise isoliert. Nach dem Neutralisieren der schwefelsauren Lösun
mit Bariumcarbonat gab die durch Eindampfen gewonnene Masse ein Osazon
das nach dreimaligem Krystallisieren aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln von
Schmelzp 178 bis 180° bildete. Da der Körper augenscheinlich nicht rei
war, wurde er in Äther-Alkohol aufgelöst und mit Wasser gewaschen. Beim Ver
dunsten schied sich eine kleine Menge von Krystallen des Glukosazons aus

Das Filtrat davon, das die Hauptmenge des Osazons enthielt, schied be
weiterem Verdunsten Krystalle aus, sie wurden nach dem Waschen mit eine
Spur Äther aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schmolz be
180 bis 182°, es war das Osazon der Rhamnose. Es muß dahingestell
bleiben, ob die kleine Menge des gebildeten Traubenzuckers einer Verunreinigung
entstammt, oder aber ob er einen integrierenden Bestandteil des Robinins selbs
vorstellt.

Die Formel des Glykosides ist demnach $C_{33}H_{44}O_{20}$ oder $C_{33}H_{42}O_{20}$. Es
ist sehr interessant, daß dieses Glykosid drei Zuckerreste enthält, die hydrolytisch
Spaltung vollzieht sich nach einer der beiden Gleichungen·

$$C_{33}H_{44}O_{20} + 4\,H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 3\,C_6H_{14}O_6$$
$$C_{33}H_{42}O_{20} + 4\,H_2O = C_{15}H_{10}O_6 + 2\,C_6H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Robinin besitzt fast keine färbenden Eigenschaften.

Das Glykosid Robinin besteht demnach aus einer Verbindung von 1 Mol.
Kämpferol mit 3 Mol. Rhamnose (ev. mit 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol.
Glukose)

## Die Farbstoffe von Prunus spinosa [1]).

Ein wässeriges Extrakt von 200 g der Blüten von Prunus spinosa (Rosaceae), des gemeinen Schwarzdornes, wurde, mit Salzsäure versetzt, drei Stunden lang im Kochen erhalten, nach dem Erkalten wurde mit Äther extrahiert, wodurch eine braungelbe, krystallinische Masse erhalten wurde. Nach einigem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein Teil der Substanz in das Acetylderivat verwandelt. Der Schmelzpunkt zeigte indessen, daß ein Gemisch vorlag. Der Rest der Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisiert, es wurden auf diese Weise 0,8 g eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ erhalten, der blaßgelbe, glänzende Nädelchen bildet, vom Schmelzp. 276°. Sie lösen sich in Alkalien mit blaßgelber Farbe. Das Acetylderivat (farblose Nadeln) schmilzt zuerst bei 116° und dann wieder, höher erhitzt, bei 181 bis 182°. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$.

Bei der Alkalischmelze wurden Phloroglucin und p-Oxybenzoësäure erhalten.

Zusammen mit den färbenden Eigenschaften stimmt dies Verhalten genau mit dem des Kämpferols überein.

Die Eisessigmutterlaugen, die von der Umkrystallisation dieses Kämpferols herstammten, ließen nach längerem Stehen an der Luft geringe Mengen eines Gemisches von Kämpferol und einem zweiten Körper ausfallen. Die Trennung konnte durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser durchgeführt werden Der zweite, schwerer lösliche Teil gab ein Acetylderivat von der Zusammensetzung $C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$ (Schmelzp. 191°), es wurde verseift und lieferte dann ein in glänzenden gelben Nadeln (aus Alkohol) krystallisierendes Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7$, das alle Eigenschaften des Quercetins besaß.

Somit enthalten die Blüten des Schwarzdornes Kämpferol und Quercetin.

## Farbstoff aus Scutellaria altissima.

### Scutellarein [2]).

Aus einem mit 1 Proz. seines Volumens versetzten wässerigen Extrakte der Blüten und Blätter von Scutellaria altissima, einer Labiate des östlichen Europas, scheiden sich beim Stehen gelbe bis braune Nadeln ab Dieses rohe Scutellarin läßt sich aus viel Alkohol umkrystallisieren, und bildet dann strohgelbe Nädelchen von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_{12} + 2^1/_2\, H_2O$. Der Schmelzpunkt liegt über 310°. Es ist in den meisten organischen Solventien, ausgenommen in heißem Eisessig, sehr wenig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat einen roten Niederschlag, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne, beim Erwärmen rote Färbung. Mit alkoholischer Kalilauge, Barytwasser und mit den Alkaliacetaten entstehen rotgelbe Niederschläge, die an der Luft spinatgrün werden,

[1]) A G. Perkin und Phipps, Journ chem. soc. 85, 56 (1904). — [2]) Molisch u. Goldschmiedt, Wiener Monatsh. 22, 682 (1901).

dieselbe Grünfärbung erfolgt sogleich auf Zusatz eines Oxydationsmittels. In wässerigen Laugen, in Ammoniak und in den Alkalicarbonaten löst sich die Verbindung mit tief gelber Farbe, durch Säuren wird sie daraus gefällt. Diese Lösungen reduzieren beim Kochen ammoniakalische Silber- und Fehlingsche Lösung. Rauchende Salz- und Bromwasserstoffsäure, sowie konzentrierte Schwefelsäure fällen aus einer Lösung oder Suspension in Eisessig gelbe oder orangerote, krystallinische Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

Acetylscutellarin: Weiße Krystalle vom Schmelzp 267°.

Kalischmelze des Scutellarins. Als der Körper der Kalischmelze unterworfen wurde, konnte unter den Produkten der Reaktion para-Oxybenzoësäure nachgewiesen werden, daneben noch in sehr kleiner Ausbeute eine in großen Blättern krystallisierende Substanz.

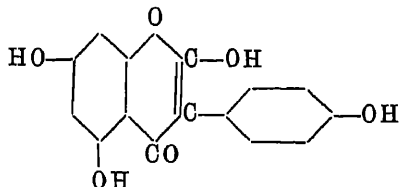
Da es nicht unwahrscheinlich schien, daß das Scutellarin das Glykosid eines zur Flavanonreihe gehörigen gelben Farbstoffes ist, — enthält es doch nur 2 Wasserstoffatome weniger als das Quercitrin —, so wurde eine Spaltung mit Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen versucht.

Diese direkte Spaltung gelang nicht mit verdünnten Säuren, wohl aber folgendermaßen. Die oben erwähnte Schwefelsäureverbindung (aus Eisessig mit Schwefelsäure) liefert bei der Zersetzung mit Wasser einen neuen Körper von kleinerem Molekulargewicht, das Scutellareïn, und die gleiche Substanz entsteht auch bei der Einwirkung von 30 bis 40 proz. Schwefelsäure auf das Scutellarin.

Scutellareïn hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ (also die Formel eines Tetraoxyflavons). Es ist eine gelbe, krystallinische Substanz, welche in Alkohol löslich ist, ebenso in Kalilauge mit gelber Farbe. Sie schmilzt erst oberhalb 300°. Eine alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat einen gelbroten Niederschlag, mit Eisenchlorid eine rotbraune, mit Barytwasser eine smaragdgrüne Färbung Bei der Kalischmelze lieferte das Scutellareïn para-Oxybenzoësäure und Phloroglucin

Sucht man nun für das Scutellareïn die Formel eines Flavonderivates, so ist bemerkenswert, daß von allen bisher studierten Abkömmlingen dieser Reihe nur Kämpferol (vgl. Bd. I, S. 81; Bd. II, S. 21) bei der Kalischmelze p-Oxybenzoesäure gibt. Kämpferol ist aber zweifellos, worauf auch A. G. Perkin und Wilkinson[1]) hinweisen, nicht identisch mit dem Körper aus Scutellaria altissima.

Möglicherweise kommt dem Scutellareïn die Formel eines α-Phenyl-γ-pyrons zu.

```
                 O
HO—/\    /\  /C—OH
   |  |  |  ||
   |  |  |  C—/    \—OH
    \/    \/  \    /
    |     CO
    OH
```

[1]) A. G. Perkin u. Wilkinson, Journ chem. soc 81, 585 (1902)

## Quercetin-Glykoside.

### Osyritrin, Violaquercitrin, Myrticolorin.

A. G. Perkin[1]) ist es gelungen, zu beweisen, daß die bisher für verschieden erachteten Glykoside des Quercetins, das Osyritrin, das Violaquercitrin und das Myrticolorin, identische Körper sind.

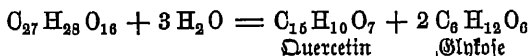
Osyritrin ist das Glykosid aus den Blättern von Colpoon compressum (Bd. I, S. 59), es besteht aus 1 Mol. Quercetin + 2 Mol. Glykose. Läßt man es mehrere Wochen über Schwefelsäure trocknen, so enthält es 1 Mol. Krystallwasser und besitzt demnach die Zusammensetzung $C_{27}H_{28}O_{16} \cdot H_2O$. An der Luft nimmt es rasch noch 2 Mol $H_2O$ auf, dieses Wasser verliert es erst vollständig beim Erwärmen auf 160°, hat dann die Formel $C_{27}H_{28}O_{16}$. In ganz trockenem Zustande ist es sehr hygroskopisch, es braucht nur eine Stunde an der Luft zu liegen, um das ganze Krystallwasser wieder aufzunehmen.

Aus Wasser umkrystallisiert, hat die Verbindung 3 Mol. Krystallwasser.

Violaquercitrin ist ebenfalls ein Glykosid von 1 Mol. Quercetin mit 2 Mol. Glykose, es findet sich in den Blüten des Ackerstiefmütterchens, Viola tricolor var. arvensis (Bd. I, S. 63). Es verhält sich genau wie das Osyritrin, das über Schwefelsäure getrocknete Produkt nimmt an der Luft 2 Mol. Wasser auf, aus Wasser umkrystallisiert, besitzt es 3 Mol. Krystallwasser, die erst bei 160° vollständig entweichen.

Myrticolorin. Dieses Glykosid findet sich in den Blättern von Eucalyptus macrorhyncha, der Entdecker G. H. Smith hielt den Zucker für Galaktose (Bd. I. S. 63), doch gelang es ihm neuerdings (Privatmitteilung an A. G. Perkin), nachzuweisen, daß er Glykose ist. Auch diese Substanz krystallisiert mit 3 Mol. Krystallwasser und verhält sich genau so wie die beiden anderen Glykoside.

Es ist demnach kein Zweifel, daß Osyritrin, Violaquercitrin und Myrticolorin ein und dieselbe Substanz sind. Bei der hydrolytischen Spaltung mit verdünnten Säuren werden sie alle nach der Gleichung

$$C_{27}H_{28}O_{16} + 3\,H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Glykose}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

zerlegt in 1 Mol. Quercetin und 2 Mol. Glykose. Sie enthalten alle drei die gleichen Mengen Krystallwasser und färben genau gleich. Wie früher schon gezeigt wurde (Bd. I, S. 316), geben sie mit Kaliumacetat das gleiche Monokaliumsalz.

Diese Glykoside sind als solche Farbstoffe und zersetzen sich nicht schon während des Färbens im Bade, wie das einige andere Farbstoffglykoside tun, z. B. Ruberythrinsäure und die Purpuringlykoside. So färben Quercitrin und Osyritrin ganz gleich, aber wesentlich verschieden von Quercetin

[1]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 81, 477 (1902)

Auch Rutin (Bd I, S. 57), ein Glykosid des Quercetins mit 2 Mol. Rhamnose, färbt genau so wie die eben genannten Glykoside, woraus hervorgeht, daß in diesen Substanzen die zwei Zuckerreste mit dem Quercetin in gleicher Weise verbunden sein müssen. Es ist recht wahrscheinlich, daß diese Bindung an dem Brenzkatechinrest erfolgt, da die färbenden Eigenschaften auf eine Abwesenheit der ortho-Hydroxyle schließen lassen.

Farbstoff der Blüten von Viola odorata und Trifolium repens. Wie A G Perkin und S. Phipps[1]) gefunden haben, befindet sich in den Blüten des Veilchens und des Klees Quercetin in Form eines Glykosides. Der Nachweis konnte durch den Schmelzpunkt der Acetylderivate und die Produkte der Alkalischmelze mit Sicherheit erbracht werden.

## Der Farbstoff der Blätter der Bärentraube, Arctostaphylus uva ursi.

Im ersten Bande (S. 62) ist bereits eine vorläufige Untersuchung A. G. Perkins über den in den Blättern der Bärentraube enthaltenen Farbstoff mitgeteilt worden. Neben Ellagsäure und Gallotannin fand sich ein Farbstoff, der bei der Kalischmelze die gleichen Produkte lieferte wie Quercetin, sich aber von diesem dadurch unterschied, daß er in Alkalien mit tiefgrüner Farbe löslich war.

Eine neuere Untersuchung A. G. Perkins[2]) ergab folgendes:

Der gelbe Farbstoff, der von der Ellagsäure durch Extraktion mit Alkohol getrennt worden war, hat die Zusammensetzung des Quercetins $= C_{15}H_{10}O_7$, sein Acetylderivat schmilzt bei 190 bis 192° (Acetylquercetin = 190 bis 191°). Die Substanz löste sich stets mit tiefgrüner Farbe in Alkalien. Es war nun sehr wahrscheinlich, daß diese grüne Farbe von einer kleinen Menge eines anderen Farbstoffes herrührte, und zwar von Myricetin (das sich mit grüner Farbe in Alkalien löst). Perkin versuchte zuerst, durch Stehenlassen der alkalischen Lösung an der Luft die Beimengung zu zerstören (durch Oxydation) oder die Substanz durch Überführung in das Monokaliumsalz oder die Acetylverbindung zu reinigen, doch ohne Erfolg. Endlich gelang dies durch Umwandlung in die Bromderivate, da Dibromquercetin in Alkohol sehr wenig, Tetrabrommyricetin dagegen darin sehr leicht löslich ist. Das erhaltene Dibromquercetin wurde (nach Herzig[3]) durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in Quercetin zurückverwandelt, und dieses löste sich nun mit ganz rein gelber Farbe in Alkalien.

## Farbstoff der Blätter von Haematoxylon Campechianum.

In den Blättern des Blauholzes fand A. G Perkin[4]) Quercetin, begleitet von einer Spur Myricetin Daneben ist noch Gallotannin vorhanden.

[1]) A G. Perkin und S. Phipps, Journ chem soc 85, 56 (1904) — [2]) A. G Perkin, ibid 77, 424 (1900) — [3]) Herzig, Monatsh. 18, 700 (1897) — [4]) A G. Perkin, Journ. chem. soc. 77, 426 (1900)

Farbstoffe der Blätter von Rhus metopium

Aus den Blättern von Rhus metopium, einer Sumachart, wurde von A. G. Perkin[1]) ein Gemenge zweier Farbstoffe erhalten, welche durch fraktionierte Krystallisation der Acetylderivate getrennt werden konnten. Die beiden Substanzen sind: Quercetin und Myricetin.

Farbstoff der Blätter von Coriaria myrtifolia.

Coriaria myrtifolia ist ein niederer Strauch, heimisch im südlichen Europa, er wird zum Schwarzfärben gebraucht. Er gehört zur Familie der Coriariaceae, die verwandt ist mit der der Empetraceae, er ist besonders im westlichen Mittelmeergebiet verbreitet, fehlt in Italien und im Peloponnes Bei den Franzosen heißt die Pflanze „Redoul". Schon Riban[2]) fand darin ein giftiges Glykosid, das Coriamyrtin. Der Gerbstoff, der in ziemlich bedeutender Menge darin vorkommt, ist Gallotannin. A. G. Perkin[3]) hat nachgewiesen, daß auch Quercetin in den Blättern der Pflanze enthalten ist.

## Farbstoff der Thujablätter: Thujetin.

Im Jahre 1858 sind von Rochleder und Kawalier[4]) in den grünen Teilen des Lebensbaumes, Thuja occidentalis, zwei interessante Stoffe aufgefunden worden, die zweifellos zur Quercetinreihe gehören, das Thujin und das Thujetin

### Thujin

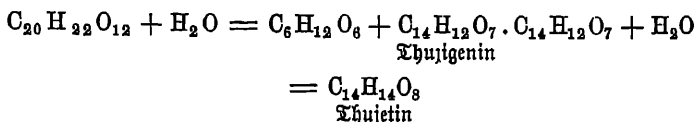
Frondes Thujae werden mit Alkohol ausgekocht, beim Erkalten scheidet sich etwas Wachs aus, von dem abfiltriert wird. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Bleizucker versetzt, von ausgefällten Verunreinigungen wird filtriert Das klare, braune Filtrat wird mit neutralem Bleiacetat behandelt, der gelbe Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit basischem Bleiacetat gefällt Der schön gelbe Niederschlag wird in Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei muß durch Einleiten von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit und dann im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft werden. Die allmählich sich ausscheidenden gelben Krystalle werden so oft aus verdünntem, kochenden Alkohol umkrystallisiert, bis sie, mit Ammoniak versetzt, keine grüne Färbung mehr annehmen, sie sind dann frei von Thujetin. Das Thujin bildet glänzende, zitronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln von adstringierendem Geschmack. Es ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich. Eine Lösung in Alkohol wird durch Alkalien gelb, bei Luftzutritt braunrot gefärbt, Eisenchlorid erzeugt eine dunkelgrüne Färbung. Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr gering, aus 240 Pfd. Frondes Thujae wurden nur einige Gramm erhalten.

[1]) A. G. Perkin, Journ chem. soc. 77, 427 (1900) — [2]) Riban, Zeitschr. f. Chemie 1867, S. 663. — [3]) A G Perkin, Journ. chem. soc 77, 428 (1900). — [4]) Rochleder u Kawalier, Wien. Akad. Ber 29, 10 (1858), Journ prakt. Chemie 74, 8 (1858)

Das Thujin hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_{12}$.

Die Verbindung ist ein Glykosid. Kocht man das Thujin in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so wird es in Thujigenin und Glukose gespalten Thujigenin ist aber wahrscheinlich nur ein Zwischenprodukt, das auch (siehe unten) in den Thujablättern in kleiner Menge vorkommt, es geht leicht unter Aufnahme von Wasser in Thujetin, das Endprodukt der Spaltung, über:

$$C_{20}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underbrace{C_{14}H_{12}O_7 . C_{14}H_{12}O_7}_{\text{Thujigenin}} + H_2O$$

$$= \underbrace{C_{14}H_{14}O_8}_{\text{Thujetin}}$$

Thujetin[1]) scheidet sich direkt bei längerem Kochen einer weingeistigen Lösung des Thujins mit verdünnten Säuren in gelben Krystallen ab Der Körper ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in Äther löslich, Ammoniak färbt eine weingeistige Lösung prachtvoll blaugrün, ebenso erzeugt Kalilauge zuerst eine grüne Färbung, die allmählich, beim Stehen an der Luft, in Gelb und Rotbraun übergeht, Säuren fällen dann einen roten Körper. Bleiacetat und Bleizucker geben rote Niederschläge, Zinnchlorid färbt intensiv gelb, Silbernitrat läßt einen schwarzgrauen Niederschlag entstehen

Kocht man Thujetin einige Zeit mit Barytwasser, so erhält man eine Säure, die Thujetinsäure $C_{28}H_{22}O_{18}$, die gleiche Zersetzung erleidet auch das Thujin mit Barytwasser. Die Säure bildet zitronengelbe, mikroskopische Nadeln, in Wasser ist sie schwer, in Alkohol leichter löslich.

Thujigenin. Versetzt man das bei der Darstellung von Thujin erhaltene Filtrat von diesem Körper mit verdünnter Salzsäure, erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Trübung und läßt erkalten, so scheidet sich Thujigenin ab[2]). Der Körper bildet feine gelbe, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die alkoholische Lösung färbt sich mit Ammoniak blaugrün.

Thujigenin hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_7$, mit Chloracetyl gekocht, bildet es ein harziges Monoacetylderivat, $C_{16}H_{14}O_8$

## Über die Konstitution des Rhamnetins und des Rhamnazins.

Die Konstitution des Rhamnazins und des Rhamnetins, der zwei wichtigsten Farbstoffe der Gelbbeeren, war bis vor kurzem noch nicht vollständig aufgeklärt Herzig[3]) hat zuerst gezeigt, daß das Rhamnetin ein Monomethyläther des Quercetins ist A G Perkin, zusammen mit

[1]) Wie Herr A. G Perkin mir freundlichst mitteilte, ist das Thujetin nach seiner Untersuchung wahrscheinlich ein Gemenge von Quercetin und Myricetin — [2]) Die Angaben über die Bildung und die Gewinnung des Thujigenins sind sehr unklar, so daß es schwer ist, sich ein rechtes Bild von dieser Substanz und ihrer Darstellung zu machen — [3]) Herzig, Monatsh 9, 548 (1888)

Gelbard und Martin[1]), wies nach, daß Rhamnazin ein Dimethyläther desselben Farbstoffes, des Quercetins, ist

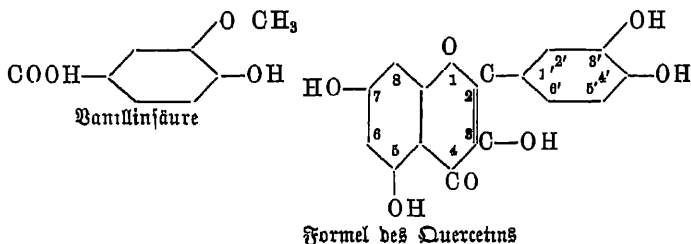
Im Rhamnetin war die Stellung der einzigen Methylgruppe noch nicht sicher, sie konnte die Hydroxyle 3 und 7 besetzen, 3′ und 4′ kamen nicht in Betracht, weil bei der Kalischmelze keine methylierte Protokatechusäure erhalten worden war (Bd 1, S. 38)

Im Rhamnazin war der Ort der einen Methylgruppe sicher, sie befindet sich in der Stellung 3′, denn beim Kochen mit Kalilauge entsteht Vanillinsäure

O $CH_3$ — COOH— —OH

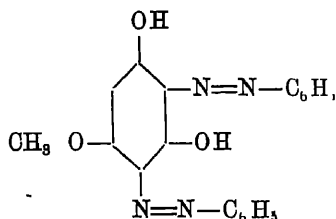
Vanillinsäure

OH — O — HO— — C— —OH — C—OH — CO — OH

Formel des Quercetins

Die Stellung der beiden fraglichen Methyle konnte deshalb bisher nicht sicher ermittelt werden, weil, wie A. G. Perkin zeigte, die bei der Kalischmelze entstehenden Phloroglucinäther nicht zum Krystallisieren zu bringen sind. Es gelang ihm und Allison[2]), diese Schwierigkeit zu heben, indem sie die Disazobenzolderivate dieser Spaltungsphenole darstellten; diese konnten leicht rein erhalten werden.

Rhamnetin sowohl als Rhamnazin wurden zu diesem Zwecke in der Weise zerlegt, daß durch ihre Lösung in verdünnter Kalilauge zwei Stunden lang Luft durchgeleitet wurde. Die bei dieser Aufspaltung sich bildenden Phenole wurden mit Diazoniumsulfat bei Gegenwart von Natriumcarbonat gekuppelt Die rohen Azofarbstoffe wurden zuerst mit Alkohol behandelt, um eine harzige Masse zu entfernen, dann mehrere Male aus einem Gemische von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert.

In beiden Fällen wurde derselbe Körper, nämlich der Disazobenzolphloroglucinmonomethyläther:

OH — $-N{=}N-C_6H_5$ — $CH_3$ O— —OH — $N{=}N-C_6H_5$

erhalten. Daraus geht hervor, daß das fragliche Methyl im Rhamnetin sowohl als im Rhamnazin die gleiche Stelle besetzt hält, nämlich die Stellung 7, denn

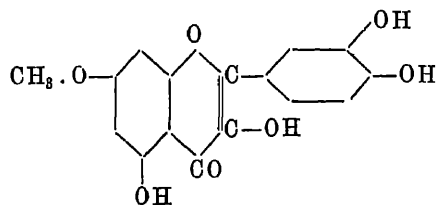
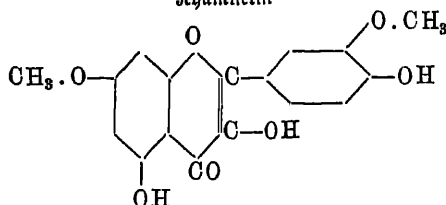
[1]) A G Perkin u Gelbard, Journ. chem. soc 67, 497 (1895), A G Perkin u. Martin, ibid. 71, 818 (1897) — [2]) A. G. Perkin u Allison, ibid. 81, 469 (1902)

in der Stellung 3 hätte kein Phloroglucinäther entstehen können, und 5 kommt bekanntlich außer Betracht, da das in der ortho-Stellung zum Carbonyl sich befindende Hydroxyl im allgemeinen nicht alkylierbar ist (Regel von v. Kostanecki und Dreher, Bd I, S 8.)

Demnach haben die beiden Kreuzbeerenfarbstoffe folgende Formeln

O, OH, $CH_3 . O—$, C—, —OH, C—OH, CO, OH

Rhamnetin

O, $O . CH_3$, $CH_3 . O—$, C—, —OH, C—OH, CO, OH

Rhamnazin

Die beiden Körper erzeugen auf gebeizter Wolle folgende Färbungen

| | Chrom | Tonerde | Zinn | Eisen |
|---|---|---|---|---|
| Rhamnetin . . . | Rotbraun | Braunorange | Schönes Orange | Olivschwarz |
| Rhamnazin . . . | Goldgelb | Orangegelb | Zitronengelb | Olivbraun |

Man sieht, daß Rhamnetin genau so färbt wie Quercetin (B. II, S 57) demnach hat die Stellung 7 im Quercetin keinen Einfluß auf die färbenden Eigenschaften. Andererseits hat die Besetzung des Hydroxyls in 3', wie zu erwarten stand, einen großen Einfluß, Rhamnazin färbt ganz anders als Quercetin.

## Morin.

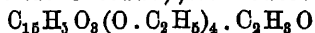
### Die Äthylierung des Morins.

Bei früheren Versuchen waren bei der Äthylierung des Morins, des Farbstoffes des Gelbholzes, nur harzige, nicht krystallisierende Substanzen erhalten worden. A. G. Perkin und Phipps[1]) ist es gelungen, vermittelst des Acetylderivates den Äthyläther rein darzustellen

Die harzige bei der Morin-Äthylierung erhaltene Masse wurde während mehrerer Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht und die auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung mit dem doppelten Volumen Holzgeist versetzt Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich Krystalle gebildet, sie wurden einige Male aus Methylalkohol umkrystallisiert und auf diese Weise in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 121 bis 123$^0$ erhalten.

[1]) A G. Perkin u. Phipps, Journ chem soc 85, 61 (1904)

Dieser Körper war das Tetraäthylmonoacetylmorin·

$$C_{15}H_5O_3(O.C_2H_5)_4.C_2H_3O$$

Zur Verseifung wurde er mit alkoholischem Kali gekocht. Der so gebildete Morintetraäthyläther, $C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)$, stellt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol blaßgelbe, prismatische Nadeln vor, die bei 126 bis 128° schmelzen und in kaltem Methylalkohol wenig löslich sind. Er gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Tetramethyläther (Bd. I, S 87).

(Über die färbenden Eigenschaften des Morins siehe unter. Die färbenden Eigenschaften der Farbstoffe der Flavonreihe. Über die Synthese des Morins siehe unter Synthesen in der Flavonreihe.)

## Myricetin.

Myricetin ist zuerst von A G. Perkin und Hummel[1]) in der Rinde von Myrica nagi aufgefunden worden, in der Folgezeit konnte es ferner in den Blättern von Rhus coriaria, cotinus und metopium nachgewiesen werden, dann noch in Pistacia lentiscus und in den Blättern von Haematoxylum campechianum (Bd. I, S 46, 58, 60, 61, 62).

In Myrica Gale selbst, der in Nordeuropa, Norddeutschland, Dänemark, Skandinavien usw., ebenso im nördlichen England und in Schottland (bog-myrtle) überall verbreiteten, strauchartigen Pflanze, hat A G. Perkin[2]) Myricetin ebenfalls entdeckt Die Ausbeute beträgt etwa 0,1 Proz

Die Rinde der Pflanze scheint keinen Farbstoff zu enthalten. A. G. Perkin ist der Ansicht, Myrica Gale könne, da zu arm an Farbstoff, zum Färben nicht verwendet werden Dennoch war die Pflanze einst in Skandinavien ein geschätztes Färbematerial

A. G. Perkin[3]) hat seine Untersuchungen über diesen Pflanzenfarbstoff fortgesetzt, er benutzte zu seiner Reingewinnung einen von Japan bezogenen Extrakt von Myrica nagi.

Der Extrakt wurde mit der 10 fachen Menge Wasser ausgekocht, die erkaltete Flüssigkeit abdekantiert und der Rückstand noch zweimal in derselben Weise behandelt. Nach dem Trocknen auf porösem Ton wurde der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, das Dekokt filtriert und verdunstet bis zur Krystallisation Die Krystalle wurden abgesogen (das Filtrat enthält das Glykosid Myricitrin, siehe unten) und nun mit immer verdünnterem Alkohol gewaschen, bis die Waschwässer fast farblos abliefen. Zur Reinigung verwandelte Perkin die Substanz in das Acetylderivat (Schmelzpunkt des Hexaacetylmyricetins 211 bis 212° und nicht 203 bis 204°, wie früher angegeben) und verseifte dieses.

Das ganz reine lufttrockene Myricetin enthält (aus verdünntem Alkohol krystallisiert) 1 Mol. Krystallwasser $C_{15}H_{10}O_8.H_2O$, bei 160° entweicht dieses, und der reine, trockene Farbstoff schmilzt bei 355 bis 360° (vermutlich bei 357°).

[1]) A G Perkin u Hummel, Journ chem soc 69, 1287 (1896). — [2]) A G. Perkin, ibid. 77, 429 (1900). — [3]) Derselbe, ibid 81, 203 (1902).

Tetrabrommyricetinäthyläther[1]), $C_{15}H_5O_8Br_4 . C_2H_5$. Myricetin liefert, mit Brom in Eisessig behandelt, ein Tetrabromderivat, $C_{15}H_6O_8Br_4$ (Bd I, S. 47). A G. Perkin und Phipps haben später durch Einwirkung von 3,4 g Brom auf 1,9 g Myricetin, gelöst in 20 ccm Alkohol, einen Tetrabromäthyläther erhalten. Nach zweitägigem Stehen verdünnte man mit Wasser und fällte damit eine kleine Menge Tetrabrommyricetin aus, nach mehrstündigem Stehen filtrierte man davon ab und fällte mit mehr Wasser den Äthyläther.

Zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose, sehr leicht in Alkohol lösliche Nadeln. Beim Erwärmen werden sie bei 110° rot, sintern bei 132° und schmelzen unter Zersetzung bei 146°.

Myricetinpentamethyläther, $C_{15}H_5O_8(CH_3)_5$. Zu einer Lösung von 4 g Myricetin in kochendem Methylalkohol, die einen Überschuß von Jodmethyl enthielt, wurde tropfenweise im Zeitraum von 1½ Tagen eine äthylalkoholische Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd gefügt. Dadurch wurde einer Oxydation des Myricetins in alkalischer Lösung vorgebeugt. Der größte Teil des Alkohols wurde abdestilliert, das Produkt mit Wasser gefällt, mit Äther extrahiert und die Lösung mit Kalilauge gewaschen.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol stellte der Körper fast farblose, haarfeine Nadeln vor vom Schmelzp 138 bis 139°, er ist wenig löslich in kaltem Alkohol. Er liefert ein Monoacetylderivat vom Schmelzp. 167 bis 170° (farblose Nadeln) Myricetin enthält demnach eine nicht methylierbare (also zu der CO-Gruppe ortho-ständige) Hydroxylgruppe.

Der Methyläther liefert ein gelbes Monokaliumsalz, leicht durch Wasser zersetzlich.

Erhitzt man das Pentamethylmyricetin während drei Stunden auf 170° mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man als Spaltungsprodukte Gallussäuretrimethyläther und Phloroglucinmonomethyläther (nachgewiesen durch sein Disazobenzolderivat).

Myricetinhexaäthyläther, $C_{15}H_4O_8(C_2H_5)_6$. Wird Myricetin auf analoge Weise mit Jodäthyl und Äthylalkohol behandelt, so entsteht ein Hexaäthyläther. Er bildet fast farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol vom Schmelzp 149 bis 151°. Zersetzt man ihn mit alkoholischer Kalilauge bei 170°, so erhält man Gallussäuretriäthyläther und Phloroglucindiäthyläther.

Monokaliumsalz des Myricetins, $C_{15}H_9O_8K$. Fällt aus einer kochenden alkoholischen Lösung von Myricetin mit Kaliumacetat aus. Orangerote Nadeln, kochendes Wasser spaltet vollkommen.

## Myricetinglykosid Myricitrin, $C_{21}H_{22}O_{12}$

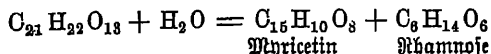
Aus dem oben erwähnten alkoholischen Filtrate, von der Reinigung des rohen Myricetins herrührend, fielen beim Stehen Krystalle aus Sie wurde

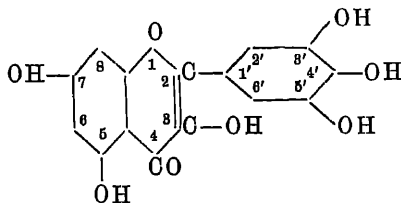
[1]) A. G Perkin u S. Phipps, Journ chem soc. 85, 62 (1904)

zuerst mit reinem, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen, in heißem Wasser gelöst und von etwas ungelöstem Myricetin durch Filtration getrennt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mußten noch einmal in derselben Weise behandelt werden, dann wurde der Körper zuerst aus Alkohol, schließlich aus Wasser umkrystallisiert.

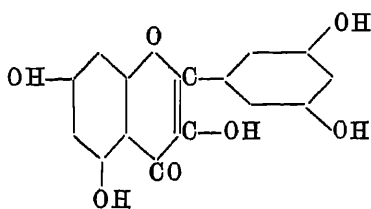
Die neue Verbindung, das *Myricitrin*, ein Glykosid des Myricetins, bildet schwach gelbe, fast farblose Blättchen, sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 160° vollständig entweicht. Die wasserfreie Verbindung sintert beim Erwärmen bei 197° und schmilzt bei 199 bis 200°. Sie ist wenig löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Von verdünnten Alkalilaugen wird sie mit blaßgelber Farbe gelöst, an der Luft wird diese Farbe rasch braun Wässeriges Bleiacetat erzeugt eine gelatinöse, orangegelbe Fällung, alkoholisches Eisenchlorid eine tief grünschwarze Färbung Dies Glykosid färbt gebeizte Wolle fast genau so an wie *Quercitrin*.

Als Myricitrin kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, entstand neben *Myricetin* ein *Zucker*, der durch sein Osazon als *Rhamnose* erkannt wurde. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung

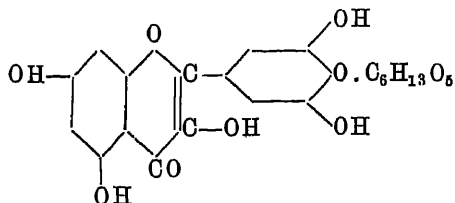
$$C_{21}H_{22}O_{13} + H_2O = \underset{\text{Myricetin}}{C_{15}H_{10}O_8} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6}$$

Was die *Konstitution des Myricetins* betrifft, so kommt ihm, wie schon früher gezeigt wurde, mit Sicherheit die Formel

```
                                          OH
                  O                      /
          /\8   /1\             2'   3'  
   OH—  |7    |  2||C—  <1'        4'>—OH
        |6    |   3||C—OH   6'   5'
          \5/  4\ /                 \
           |     CO                  OH
           OH
```

zu. Es ist nun interessant, daß der Körper zwar ein Pentamethyl, daneben aber ein *Hexaäthylderivat* liefert. Doch ist dies Ergebnis nicht ein vereinzelt dastehendes. So gibt z B. *Luteolin* Trimethyl- und Tetraäthylluteolin. Was die Konstitution des Glykosides *Myricitrin* betrifft, so ist darüber folgendes zu sagen Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Zuckerrest an einem der orthoständigen Hydroxyle sich befindet. Quercetin, Myricetin und Fisetin färben in gleicher Stärke und im gleichen Charakter. Dasselbe gilt auch für Quercetin und Rhamnetin, in letzterem steht die Gruppe $—O . CH_3$ in der Stellung 7. Die Hydroxyle 5 und 7 kommen demnach für die färbenden Eigenschaften nicht in Betracht

Andererseits farben Quercitrin, Myricetin und Morin fast genau gleich, und zur Formel des Morins gelangt man, wenn man dem Myricetin ein Hydroxyl in 4′ wegnimmt

OH, O, OH, C, C—OH, OH, CO, OH

Morin.

Demnach wäre die Konstitutionsformel des Myricetrins

OH, O, OH, C, $O \cdot C_6H_{13}O_5$, C—OH, OH, CO, OH

## IV. Farbstoffe, welche den Flavonen nahestehen, deren Konstitution aber noch nicht sicher bekannt ist.

### Der Farbstoff der Baumwollblüten.

#### Gossypetin.

Zu den vielen in Indien benutzten Pflanzenfarbstoffen gehören auch die Blüten von Gossypium herbaceum, der Baumwolle. Sie werden, wie es scheint, besonders im Distrikt von Manipur gebraucht (Dictionary of the Economic Products of India). Warble (Dyes and Tans of India) berichtet, daß er mit Baumwollblüten Färbungen erhielt, die ein reines Gelb, ein grünliches Gelb, ein orangerötliches und ein bräunliches Gelb bildeten. Er hielt die Blüten für reich an Farbstoff, und nach seiner Meinung besitzt dieser dieselben färbenden Eigenschaften wie die Blüten der Butea frondosa.

Auch die Baumwollsamen enthalten einen Farbstoff, der durch Säuren in das sog Baumwollsamenblau umgewandelt wird.

Dies ist später von Marchlewski untersucht worden [Die Chemie des Gossypöles[1])] Dieser Farbstoff ist nicht identisch mit dem der Blüten. Übrigens befindet sich auch in der Rinde ein Farbstoff (Wayne, 1872, Stähle 1876), der dem der Blüten in einigen Punkten gleicht.

Von A. G. Perkin[2]) ist der Baumwollblütenfarbstoff genau untersucht worden[3])

[1]) Kuhlmann, Compt. rend. 53, 444 (1861) L Marchlewsky, Anzeiger d. Akad d. Wissensch. Krakau 1897 — [2]) A. G Perkin, Journ. chem soc — [3]) Im Anhang zum ersten Bande (Bd I, S. 317) schon kurz erwähnt

Der Farbstoff befindet sich größtenteils als Glykosid in den Blüten. Sie werden mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Extrakt wird auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser behandelt und mit Äther ausgeschüttelt zur Entfernung von Wachs und Chlorophyll. Die braune wässerige Lösung, die das Glykosid enthält, wird eine halbe Stunde mit etwas Schwefelsäure im Kochen gehalten, der beim Abkühlen ausfallende gelb-grüne flockige Niederschlag, aus rohem Farbstoff bestehend, wird abgesogen und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung löst man in wenig Alkohol und gießt in Äther, wodurch eine teerige Masse abgeschieden wird; die klare Flüssigkeit wird mehrfach mit Wasser gewaschen, bis die Waschwässer nicht mehr gefärbt sind. Nun dampft man zur Trockene ein und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt etwa 1 Proz. an Rohprodukt.

### Gossypetin, $C_{16}H_{12}O_8$

Der reine Farbstoff, das Gossypetin, wird durch Verseifung seines Acetylderivates erhalten, er bildet glänzende gelbe Nadeln und gleicht sehr dem Quercetin. Er ist ziemlich leicht in Alkohol, doch nur wenig in Wasser löslich. Gegen Alkalien und Ammoniak verhält er sich ähnlich wie Myricetin, er löst sich zuerst mit orangeroter Farbe, doch verändert diese sich bald zu Grün und Schmutzigbraun, besonders beim Schütteln mit Wasser. Eine alkoholische Lösung von Bleiacetat erzeugt in der Kälte einen tief roten Niederschlag, beim Kochen wird er schmutzig braun. Eisenchlorid (in Alkohol) färbt dunkel olivgrün. In Schwefelsäure löst sich der Körper mit orangeroter Farbe.

Gossypetinsulfat, $C_{16}H_{12}O_8, H_2SO_4$. Versetzt man eine kochende Lösung von Gossypetin in Eisessig mit Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten glänzende orangerote Nadeln ab, sie werden durch Wasser sofort zersetzt.

Gossypetinchlorhydrat bildet orange Nadeln (konnte nicht analysiert werden).

Gossypetinjodhydrat, $C_{16}H_{12}O_8 . HJ$. Feine orangerote Nadeln. Beständiger als das Chlorhydrat.

Monokaliumsalz des Gossypetins, $C_{16}H_{11}O_8K$. Aus einer kochenden alkoholischen Lösung von Gossypetin fällt Kaliumacetat ein orangegelbes krystallinisches Pulver, das unlöslich in Alkohol und nur wenig in Wasser löslich ist. In kochendem Wasser löst es sich, wird aber hydrolytisch gespalten. Es verhält sich also genau wie die zahlreichen von Perkin aufgefundenen Kaliumsalze der Flavonfarbstoffe.

Hexaacetylderivat, $C_{16}H_6O_8(C_2H_3O)_6$. Entsteht beim 6stündigen Kochen des Gossypetins mit Essigsäureanhydrid. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 222 bis 224°, sie sind leicht in Essigsäure, aber nur spärlich in Alkohol löslich.

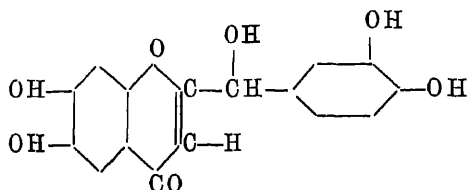
Alkalischmelze. Beim Schmelzen des Gossypetins mit Alkalien entstanden Phloroglucin und Protokatechusäure.

Gossypetin erzeugt auf gebeizter Wolle folgende Färbungen

Tonerde· blasses Orangebraun, Zinn. Orangerot, Chrom. d
Braun; Eisen. tiefes dunkles Oliv. Ist im Färbebad Kalk anwesend ode
so sind die auf Tonerde erhaltenen Farben sehr verschieden, offenbar, w
bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden der Farbstoff rasch ox
So erhält man auf mit Tonerde gebeizter Wolle bei Gegenwart von K
tiefes Gelbolive, auf Baumwolle unter diesen Bedingungen und auch ohn
dasselbe Gelbolive, während ein Zusatz von Essigsäure ein Braunorange

Die Baumwollblüten selbst färben wesentlich anders als das G
petin Tonerde· dunkles Gelb, Zinn: Orangebraun, Chrom d
Braungelb; Eisen· dunkles Olive Eine wirkliche Ähnlichkeit zwischen de
benden Eigenschaften der Baumwollblüten und denen der Butea f
dosa, wie Warble behauptet (siehe oben), existiert nicht.

Das Gossypetin muß entweder ein Glied der Flavongruppe selbst sei
ihr sehr nahe stehen. Es enthält sechs Hydroxylgruppen, zwei davon steh
einander in der ortho-Stellung; ferner ist ein Brenzcatechin- und Phloro
kern vorhanden. Dies führt zu einer Formel

```
                   O       OH              OH
                           |               |
OH—/\   /\C—CH—/‾‾‾‾\—OH
   |  |  ||             \____/
OH—\/   \/C—H
          CO
```

## Saponarin und Vitexin.

### Saponarin, ein Glykosid des Vitexins

Gewisse Pflanzen enthalten im Zellsafte der Epidermiszellen der S
eine Substanz, welche durch Jod blau gefärbt wird Wie bei der Stärk
schwindet die Farbe beim Erwärmen und erscheint wieder nach dem Ab
Aus diesem Grunde ist diese Verbindung oft als „Stärke" bezeichnet w
so von ihrem Entdecker Sanio [1]) Schenk [2]) hatte indessen schon Zwe
der Richtigkeit dieser Auffassung, und Nägeli [3]) erklärte, daß man es hie
mit Stärke zu tun habe. Dufour [4]) fand diese Substanz in etwa z
Spezies von Phanerogamen auf (Eine Zusammenstellung der Literatur
man bei Barger)

G Barger [5]) hat diese Verbindung aus Saponaria officin
dem Seifenkraute, in dem sie in verhältnismäßig reichlicher Meng
kommt, dargestellt und sie Saponarin genannt Sie ist ein Glykos
Farbstoffes Vitexin

[1]) Sanio, Botanische Zeitung 15, 420 (1857). — [2]) Schenk, Eben
497 u. 555 (1857) — [3]) Nägeli, Beiträge zur wissenschaftlichen Botanik
(1860). — [4]) Dufour, Bull. soc. vaud Scienc. nat 21, 227 (188
[5]) G Barger, Journ. chem. soc. 89, 1210 (1906).

## Saponarin

Das getrocknete Material wird mit dem 10- bis 20fachen Gewichte Wasser während einer halben Stunde mehrfach ausgekocht. Die durch Leinen filtrierten Extrakte werden nach dem Ansäuern mit Essigsäure während mehrerer Wochen sich selbst überlassen, es scheidet sich allmählich ein grauer Niederschlag aus. Mit wenig Wasser angerührt trägt man ihn in eine kochende 1proz Sodalösung ein, worin fast alles sich mit gelber Farbe auflöst Zusatz von Bleiacetat zu dieser Lösung fällt Gummi und andere Verunreinigungen aus. Aus dem Filtrate davon scheidet sich beim Stehen in einigen Wochen das rohe Saponarin aus, doch enthält es noch 30 Proz. Verunreinigungen Die Reinigung gestaltete sich ziemlich schwierig

Die Substanz wurde in kochendem Pyridin gelöst, die dunkle Flüssigkeit wurde filtriert und das Filtrat im Wasserbade im Vakuum eingedampft Den schwarzen strupösen Rückstand löste man in heißem Wasser, verdünnte die Lösung mit Wasser und ließ stehen. Dabei schieden sich mikroskopische Nädelchen von Saponarin ab

Saponarin bildet nach dem Trocknen an der Luft ein weißes, nach dem Trocknen im Vakuum ein schwach gelbliches Pulver In kaltem Wasser ist es unlöslich, dagegen wird es leicht von kaustischen und kohlensauren Alkalien, besonders in der Wärme, mit intensiv gelber Farbe aufgenommen In Mineralsäuren löst es sich mit schön gelber Farbe, die Lösung in Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz Beim Verdünnen solcher Lösungen fällt das Saponarin nicht sogleich aus, dies ist charakteristisch für den Körper, denn in solchen „Pseudolösungen" wird es durch Jod in Jodkalium blau oder violett gefärbt, was zu seiner Entdeckung führte Die Farbe verschwindet beim Erwärmen und kehrt beim Abkühlen zurück Auch beim Verdünnen mit wenig Alkohol oder mit viel Wasser verschwindet die blaue Farbe

Aus einer mit etwas Jod versetzten Lösung in verdünnter Essigsäure gelingt es, durch vorsichtiges Verdunsten blaue Nädelchen zu erhalten Von Stärke unterscheidet sich ferner Saponarin dadurch, daß seine Lösung durch Eisenchlorid rötlich braun, durch Alkalien gelb gefärbt wird. Basisches Bleiacetat erzeugt einen gelben Niederschlag. In den meisten Lösungsmitteln ist Saponarin nicht oder nur wenig löslich, ausgenommen in Pyridin Der Körper zersetzt sich beim Erwärmen bei 231 bis 232°, in einem auf 230° vorgewärmten Bade schmilzt er bei 236°

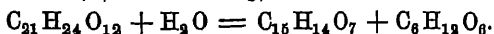
Das Glykosid ist linksdrehend, 0,924 g in 100 ccm Pyridin gaben im 1 dm-Rohre $[\alpha]_D$ — 7,90°.

An der Luft getrocknet ist der Körper wasserhaltig, bei längerem Stehen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verliert er das Wasser aber vollständig und ist dann sehr hygroskopisch.

Saponarin hat in trockenem Zustande die Zusammensetzung. $C_{21}H_{24}O_{12}$, und die Ermittelung des Molekulargewichtes gab auf diese Formel stimmende Zahlen Auch die Analyse des Bleisalzes stimmte damit überein

Enneaacetylsaponarin, $C_{21}H_{15}O_{12}(C_2H_3O)_9$. Das Acetylderivat bildet sich bei kurzem Kochen des Saponarins mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure. Es besteht aus mikroskopisch kleinen gekrümmten, in heißem Alkohol leicht löslichen Nädelchen vom Schmelzp 183 bis 185°. $[\alpha]_D$ (in Essigester) — 5,33°. Acetylsaponarin wird weder durch Jod noch durch Alkalien oder Eisenchlorid gefärbt

Verseifung des Saponarins Kocht man das Glykosid mit verdünnten Mineralsäuren, so wird es langsam im Sinne der Gleichung gespalten

$$C_{21}H_{24}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{14}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

Der dabei entstehende Zucker ist Glukose (nachgewiesen durch das Osazon)

Um den zweiten Bestandteil zu erhalten, kocht man am besten 10 g des Glykosides während 16 Stunden mit 200 ccm einer 2proz Schwefelsäure und filtriert von einer geringen Menge eines Teeres ab. Beim Stehen scheidet sich ein brauner Sirup aus, der, nach dem Abdekantieren der wässerigen Flüssigkeit, in ein wenig Alkohol aufgenommen wird. Aus dieser Lösung fällt nach einiger Zeit eine kleine Menge einer kristallinischen Substanz aus

### Vitexin

Das Spaltungsprodukt des Saponarins erwies sich als identisch mit dem von A. G Perkin[1]) im „Puriri", im Holze von Vitex littoralis aufgefundenen Farbstoff Vitexin (Bd. I, S. 73) Die Ausbeute an diesem Körper wurde noch vermehrt, als die mit Baryt neutralisierte, abdekantierte schwefelsaure Lösung gekocht wurde. Die Ausbeute überstieg aber nie 13 Proz der theoretisch möglichen, denn der größere Teil des Glykosids ist in eine amorphe Substanz verwandelt worden, das Saponaretin

Daß das Vitexin aus Saponaretin dasselbe ist, wie das aus Vitex littoralis, ist zuerst von A. G· Perkin vermutet worden. Eine genaue vergleichende Untersuchung bestätigte diese Annahme vollkommen. Die Farbstoffe selbst sowohl als ihre Acetylderivate besaßen die gleichen Eigenschaften.

Das Pentaacetylderivat, $C_{15}H_9O_7(C_2H_3O)_5$, bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 257 bis 258° (Perkin gibt 251 bis 256° an) Die beiden Vitexine lieferten beim Kochen mit konzentrierten Alkalilaugen oder beim Schmelzen mit Kali para-Oxyacetophenon, para-Oxybenzoesäure und Phloroglucin.

A G. Perkin[2]) hatte seinerzeit dem Vitexin aus Vitex littoralis die Formel $C_{15}H_{14}O_7$ oder $C_{17}H_{16}O_8$ erteilt, da er aus jener Substanz Tetranitroapigenin erhalten hatte, und er betrachtete das Vitexin als ein sehr beständiges Glykosid des Apigenins, $(C_{15}H_{10}O_5)$ Eine von G. Barger ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes stimmte indessen besser auf die Formel $C_{15}H_{14}O_7$

Die durch Behandeln von Vitexin mit verdünnter Salpetersäure entstehende Nitroverbindung (Bd. I, S. 75), die aus Nitrobenzol in citronengelben Nadeln

[1]) A. G. Perkin, Journ chem soc. 73, 1019. — [2]) Derselbe, ibid. 77, 422

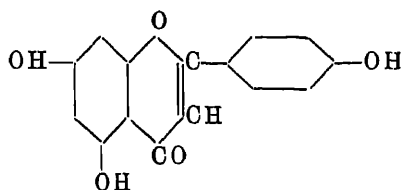
m Schmelzp. 239 bis 241° erhalten wird, von der Zusammensetzung $_{5}H_6O_5(NO_2)_4$, ist wahrscheinlich identisch mit Tetranitroapigenin.

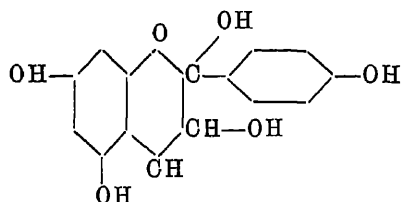
Sie ist sehr wenig in Alkohol, leicht in Eisessig löslich, mit Nitrobenzol tsteht daraus die Verbindung $C_{15}H_6O_5(NO_2)_4 + C_6H_5NO_2$. Orangefarbene adeln vom Schmelzp. 238 bis 240°.

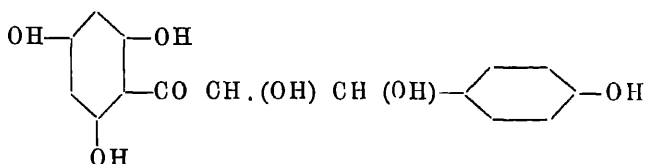
Von A. G. Perkin sind die färbenden Eigenschaften der beiden Vitexine ıd von Saponarin untersucht worden. Sie färben mit Chrom gebeizte Wolle üngelb, Eisenbeize schwach braun an, alle drei verhalten sich gleich und besitzen r geringes Färbevermögen.

## Die Konstitution des Vitexins

Schon A G. Perkin hat den nahen Zusammenhang zwischen Apigenin ıd Vitexin hervorgehoben, er war der Ansicht, Vitexin sei ein Apigenin mit ıer Seitenkette und glaubte später, diese Seitenkette wäre ein Zuckerrest Da ın aber die Formel des Vitexins $C_{15}H_{14}O_7$ ist, so kann dies nicht möglich n. Apigenin hat die Konstitution

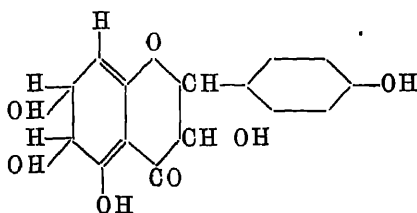
O
OH— —C— —OH
CH
CO
OH

Die zwei neuen Hydroxyle des Vitexins werden wahrscheinlich im Pyron- ıge sich befinden, denn nur so wird die Bildung von Tetranitroapigenin und n p-Oxybenzoësäure verständlich. Dies führt zu der Formel

O OH
OH— —C— —OH
CH—OH
CH
OH

er zu der eines entsprechenden Chalkonderivates

OH— —OH
—CO CH.(OH) CH (OH)— —OH
OH

llerdings haben diese Formeln sechs Hydroxyle, während doch im Acetylvitexin nf enthalten sind, vielleicht aber entzieht sich eine der Hydroxylgruppen der cetylierung. Acetylsaponarin besitzt neun Acetylreste Gibt man dem Glykose-

reste die Struktur eines $\alpha$-$\gamma$-Anhydrides, so würde er vier Hydroxylgruppe[n] enthalten, der Vitexinteil demnach fünf, nach der Hydrolyse sechs.

A. G. Perkin hat (brieflich) Barger eine andere Formel vorgeschlagen die einen reduzierten Phloroglucinkern enthält

H
O
H— ; CH—; —OH
OH
H— ; CH OH
OH ; CO
OH

Jedenfalls gehört Vitexin einer neuen Klasse von Farbstoffen an, die de[n] Flavonen sehr nahe stehen und sich von diesen durch den Mehrgehalt von 2 Mol Wasser unterscheiden.

## Saponaretin.

Saponaretin ist das Hauptprodukt der hydrolytischen Spaltung de[s] Saponarins mit verdünnten Säuren. Aus der sauren Lösung scheidet es si[ch] beim Erkalten als dunkelgelber Sirup ab, von dem schwerer löslichen Vitexi[n] trennt man es, wie oben angegeben, durch Behandeln mit Alkohol Auch au[s] der alkoholischen Mutterlauge von der Reinigung des Vitexins scheidet es si[ch] beim Eindunsten auf dem Wasserbade ab. Löst man den zurückbleibende[n] Sirup in Alkohol und verdunstet diesen noch einmal, um alles Wasser zu ent[-] fernen, so gewinnt man das Saponaretin in Form eines gelben Pulvers Au[s] den letzten Filtraten der sauren, oben erwähnten Lösung scheidet sich beim Stehe[n] allmählich eine feste Substanz ab, die aus Sphärokrystallen besteht, welche i[n] einer gelatinösen Masse eingebettet sind. Man kann aus heißem Wasser umkry[-] stallisieren und erhält den Körper in undeutlichen Krystallen. Im allgemeine[n] ist er sehr schwer krystallinisch oder fest zu erhalten, die Verbindung konn[te] deshalb bis jetzt nie ganz rein gewonnen werden. Die trockene Substanz zerset[zt] sich allmählich oberhalb 200°. Sie ist in Alkohol sehr leicht, in den übrige[n] organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.

Krystallisierte Derivate konnten nicht erhalten werden.

Saponaretin gleicht in seinem Verhalten sehr dem Vitexin, auch hat e[s] die gleiche Zusammensetzung, $C_{15}H_{14}O_7$, wie dieses Möglicherweise ist e[s] identisch mit dem von A G Perkin[1]) gefundenen Homovitexin, denn e[s] gibt wie dieses bei der Kalischmelze Phloroglucin und p-Oxybenzoësäure, au[ch] gegenüber Lösungsmitteln verhält es sich ganz ähnlich.

A. G. Perkin gab dem Homovitexin die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ oder $C_{13}H_{18}O$

## Rhamnolutin.

Bei der Untersuchung der Farbstoffe der Beeren von Rhamnus cathar[-] tica haben Tschirch und Polacco[2]) neben dem oben beschriebenen Rhamn[-]

[1]) A G. Perkin, Journ. chem. soc 73, 1019 (Bd. I, S 75). — [2]) Tschir[ch] u Polacco, Arch. d. Pharm. 238, 459 (1900)

trin (s. Xanthonfarbstoffe) noch andere Körper aufgefunden, welche möglicher-
eise zur Reihe der Flavone gehören.

In der alkoholischen, beim Reinigen des Rhamnocitrins erhaltenen
Mutterlauge sind zwei Körper, ein gelber, das Rhamnolutin, und ein
rangefarbiger, das Rhamnochrysin, enthalten, letzterer aber in einigermaßen
·heblicher Menge nur in alten Früchten. Getrennt werden die beiden durch
Behandeln mit Toluol, darin ist Rhamnolutin unlöslich. Rhamnolutin bildet,
us Alkohol unter Wasserzusatz krystallisiert, kleine intensiv kanariengelbe
Nadeln, sie sintern bei 240° und schmelzen über 260°. Unlöslich in Wasser,
Benzol und Toluol, wenig löslich in heißem Chloroform und Eisessig, leicht
slich in Alkohol, Äther und Aceton. Alkalien nehmen mit orangegelber Farbe
uf, Säuren fällen daraus gelbe Flocken

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt sehr stark eine meergrüne
luoreszenz, noch in einer Verdünnung von 5:5000000 bemerkbar, das
Spektrum ist dasselbe wie beim Rhamnocitrin. Dicke Schichten lassen nur
Rot und Orange durch.

Salpetersäure färbt tief rot, Eisenchlorid schwarzgrün, Kupferacetat gibt
nen schmutziggrünen, essigsaures Blei einen orangeroten und Barytwasser
nen orangegelben Niederschlag. Fehlingsche Lösung wird stark reduziert, beim
Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silberspiegel.

Rhamnolutin färbt Eisenbeize grünbraun und Alaunbeize
anariengelb, die Farben sind sehr schön und haltbar.

Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$, er ist also isomer
mit Luteolin und Fisetin

Tetra-Acetylderivat, $C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$. Krystallisiert aus Alkohol
 in seidenglänzenden, weißen Nadeln vom Schmelzp. 182 bis 183°.

Was nun die Konstitution des Rhamnolutins betrifft, so dürfte es
ielleicht ein noch unbekanntes Tetraoxyflavon sein, wenn es, was wahr-
scheinlich, ein Flavonderivat ist.

## Rhamnochrysin

Der zweite Körper aus der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das
Rhamnocitrin auskrystallisiert war, ist nur in sehr kleiner Menge in den Früchten
nthalten. Er unterscheidet sich vom Rhamnolutin durch seine (wenn auch
eringe) Löslichkeit in Toluol Er krystallisiert aus Alkohol in orangegelben
Nadeln vom Schmelzp. 225 bis 226°

Er hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_7$. Es ist nicht unmöglich, daß
 ein Oxydationsprodukt des Rhamnocitrins ist, dafür spricht, daß der Körper
 in alten Beeren in größerer Menge vorhanden ist als in frischen.

## β-Rhamnocitrin.

Das mit Äther ausgeschüttelte wässerige Perkolat wurde durch Kochen mit
erdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, dann mit Äther ausgeschüttelt. Der
Ätherrückstand wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert, dabei scheidet sich neben

Rhamnocitrin noch ein zweiter Körper ab, der sich rascher und mehr p
förmig zu Boden setzt als jenes. Dieser Körper, das β-Rhamnocitri
fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und in Chlor
spurenweise löst er sich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton. Im allgem
zeigt er dieselben Reaktionen wie das Rhamnocitrin, nur reduziert er viel
Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte,
wird er von konzentrierter Salpetersäure rot, nicht braunrot gefärbt.
Krystalle (aus Alkohol durch Zusatz von Wasser) sind kleiner als di
Rhamnocitrins. Der Körper schmilzt oberhalb 260°.

Das β-Rhamnocitrin färbt Beizen tiefer und dauerhaft
als das Rhamnocitrin

Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_6$, ist also isom
dem Rhamnocitrin und verschieden vom Rhamnetin, $C_{12}H_{10}H_5$, dem
stoff der Kreuzbeere, Rhamnus tinctoria, den man hier hätte err
konnen. Auch enthält er keine Methoxylgruppe.

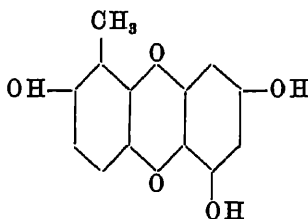
Di-Acetylderivat, $C_{18}H_8O_8(OC_2H_3O)_2$, krystallisiert aus
Alkohol in weißen Nadeln, die bei 190 bis 191° schmelzen.

„Unter all den verschiedenen Körpern, die bis jetzt in den Früchte
Rhamnus cathartica gefunden worden sind, würden sich die Rhamno
am meisten dem Körper nähern, welchen Schützenberger als β-Rham
(Bd. I, S. 40) bezeichnet und dem er die Formel $C_{18}H_{12}O_7$ gibt" (T
und Polacco)

Bei einem Versuche, das β-Rhamnetin mit alkoholischem Kali zu s
konnte mit Sicherheit Phloroglucin nachgewiesen werden. Aus de
Äther ausgeschüttelten hydrolysierten Lauge konnte ein anfangs süß, dann
und kratzend schmeckender Sirup isoliert werden Es scheint demnach, d
Rhamnocitrine als Glykoside in den Früchten enthalten sind

## Rhamnonigrin.

Die schon mit Wasser erschöpften Früchte wurden mit 1 proz. Am
ausgezogen. Die ersten Extrakte waren grün, die späteren rot, schließlich
rot. Die letzteren wurden mit Salzsäure versetzt, der ausgewaschene N
schlag wurde mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdampft, der Rückst
verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Salzsäure neutralisiert, mit
ausgeschüttelt und dies so oft wiederholt, bis aus der ammoniakalischen
auf Zusatz von Salzsäure rein gelbe Flocken sich ausschieden. Dieser K
das Rhamnoemodin, hat die Zusammensetzung (nach einer einzigen A
$C_{15}H_{10}O_5$. Er gleicht in seinem ganzen Verhalten außerordentli
Frangulaemodin, gibt dieselben charakteristischen Reaktionen wie die
z. B. die schöne rote Farbe mit Ammoniak) und schmilzt bei 254 bi
[Frangulaemodin nach Österle[1]) bei 250°] Die Formel des Fr
emodins ist die eines Trioxymethylanthrachinones.

[1]) Österle, Arch d Pharm. 1899, S 690

Jedoch ist die Stellung der Hydroxyle noch nicht mit Sicherheit bekannt.

## Rhamnonigrin.

Die mit Wasser ausgezogenen Beeren wurden mit Alkohol gekocht, der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther behandelt, wodurch Fett und Chlorophyll beseitigt werden konnten. Dann wurde nacheinander mit Äther, Aceton und Alkohol ausgezogen. Es blieb schließlich Rhamnonigrin zurück.

Das Rhamnonigrin gibt beim Kochen mit Salpetersäure Chrysaminsäure, beim Kochen mit alkoholischem Kali Emodin. Nach Tschirch sind die Nigrine Umwandlungsprodukte der primären Glykoside oder ihrer Spaltungsprodukte in unlösliche Verbindungen, die durch die verschiedensten Bestandteile der Droge entstehen können. Ein großer Teil des Emodins und der Emodinverbindungen dürfte bei der Behandlung der Droge, besonders mit Ammoniak, in Nigrine verwandelt werden. Für Alonigrin haben Tschirch und Pedersen[1]) die Formel $C_{22}H_{18}O_8$ aufgestellt.

Rhamnus cathartica heißt so viel als der „abführende" Rhamnus. Tschirch und Polacco haben noch nachgewiesen, daß die Farbstoffe, die in den Wegedornbeeren enthalten sind, die purgierenden Wirkungen dieser Droge nicht hervorbringen, wahrscheinlich bedingen die leicht zersetzlichen Emodinglykoside diese Eigenschaft

## Der japanesische Farbstoff Fukugi.

Bis vor kurzem scheint in Japan ein Farbstoff, genannt Fukugi, häufig zum Färben für Gelb gebraucht worden zu sein. Das Farbmaterial ist das Holz eines Baumes. A. G. Perkin und S. Phipps[2]), denen wir eine Untersuchung dieses Farbstoffes verdanken, erhielten ihn in Form von kleinen, rechteckigen, gelbbraunen Kuchen, die aus einem Extrakt gepreßt oder geformt waren.

Das gepulverte Material (410 g) wurde mit der 10fachen Menge kochenden Wassers extrahiert, die Lösung wurde mit 100 ccm Salzsäure zwei Stunden lang gekocht (zur Zersetzung des Glykosides). Es schied sich eine etwas schmierige Masse ab, sie wurde nach dem Trocknen auf Ton mit kochendem

[1]) Tschirch u. Pedersen, Arch. d. Pharm. 1898, S. 200. — [2]) A. G. Perkin u. Phipps, Journ. chem. soc. 85, 56 (1904).

Alkohol extrahiert. Das Extrakt wurde mit viel Äther versetzt, wodurch harz Verunreinigungen abgeschieden wurden, nach dem Verdunsten der Mutterlau erhielt man den Farbstoff in reinerer Form. Er wurde nun zunächst in al holischer Lösung mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat von einem gelben Bleil wurde in Äther gegossen, und diese Lösung gut mit Wasser gewaschen. Je ließ man zur Trockne eindunsten, aus dem Rückstande schieden sich nach einig Tagen sehr kleine Krystalle ab, die, nach dem Waschen mit Äther, zuerst a verdünntem Äthyl-, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Um ei Spur des Bleilackes zu entfernen, behandelt man am besten mit Äther, welchem jener schwer löslich ist.

Der neue Farbstoff, das Fukugetin, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}C$ er bildet kleine, prismatische, kanariengelbe Krystalle, welche bei 288 bis 29 schmelzen. Das aus verdünntem Alkohol krystallisierte Produkt enthält $1\frac{1}{2}$ M Krystallwasser. Die Verbindung ist leicht in kaltem Alkohol löslich, ebenso Alkalien oder kalter konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Erwärm man die Lösung in Schwefelsäure, so wird die Farbe zuerst dunkel violett und schließlich orangebraun, verdünnt man dann mit Wasser, so scheidet sich e brauner, amorpher Niederschlag aus, der in Alkalien mit dunkelroter Farbe lösli ist. Aus einer alkoholischen Lösung fällt Bleiacetat einen orangegelben Niede schlag, Eisenchlorid erzeugt eine braunschwarze Färbung. Alkoholische Kalium acetatlösung gibt dagegen ebensowenig ein Salz wie die Mineralsäuren.

Der Körper enthält keine Methoxylgruppen.

Fukugetin hat ein sehr gutes Färbevermögen und färbt fast ebensog und so kräftig wie Wau (Luteolin), mit dem es große Ähnlichkeit hat. E ist kein Zweifel, daß dieses Material vor der Entdeckung der künstlichen Far stoffe eine nennenswerte Bereicherung unserer Farbmaterialien vorgestellt hätt Auf gebeizter Wolle geben Fukugetin und Luteolin folgende Töne.

| | Cr | Al | Sn | Fe |
|---|---|---|---|---|
| Fukugetin | Dunkles Orangegelb, | Orangegelb, | helles Gelb, | Olivbraun |
| Luteolin | Braunes Gelborange, | Orangegelb, | helles Gelb, | Olivschwar |

Krystallisierte Acetyl- und Benzoyl-, ebenso Methylderivate konnten leider nic erhalten werden, doch gelang die Darstellung eines Dibromderivates.

Dibromfukugetin, $C_{17}H_{10}O_6Br_2$. Zu einer Lösung von 1 g Bro in Eisessig wurde 1 g Fukugetin gegeben, nach 24 stündigem Stehen wur das Produkt auf Ton gestrichen, mit etwas Eisessig zerrieben, einige Male m Eisessig gewaschen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. (Während d Abkühlens wurden der Lösung einige Tropfen Eisessig zugefügt.)

Die Substanz bildet kleine, flache Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 28( liegt. Sie ist leicht in heißem Alkohol, wenig in Eisessig löslich.

Bei der Alkalischmelze lieferte Fukugetin Phloroglucin und Prot catechusäure.

Die bisher von A. G. Perkin und Phipps mit diesem neuen Farbstof erhaltenen Ergebnisse lassen eine Konstitutionsformel noch nicht aufstelle Doch ist es zweifellos, daß Fukugetin dem Luteolin nahe verwandt ist. Interessa

ist, daß die alkalischen Lösungen des Körpers beim Stehen an der Luft sich nicht oxydieren, so verhalten sich die Flavonderivate (aber nicht die Flavonole!). Vielleicht ist im Fukugetin der Brenzcatechinrest anders mit dem Flavonkern verbunden als im Luteolin

# V. Allgemeines über Flavone.

## Einige allgemeine Eigenschaften der Flavonabkömmlinge.

Schon im ersten Bande sind die Untersuchungen A. G. Perkins über die Bildung der Kaliumsalze (meistens Monokaliumsalze) der natürlichen Farbstoffe mitgeteilt worden (Bd I, S. 315). Diese Verbindungen entstehen so, daß die betreffenden Farbstoffe in kochender alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat zusammengebracht werden; die Bildung der Kaliumsalze beruht also darauf, daß die Farbstoffe, welche ja Phenolderivate sind, essigsaures Kalium zersetzen können. Es scheint, daß so ziemlich allen Beizenfarbstoffen diese Eigenschaft zukommt.

A. G Perkin[1]) hat diese Untersuchungen weiter fortgeführt. Es hat sich auch hier wieder gezeigt, daß „ausgenommen Morin und Rhamnazin, alle Flavonfarbstoffe mit ausgeprägt saurem Charakter zwei Hydroxyle in ortho-Stellung besitzen Nur diejenigen Verbindungen aber haben diesen ausgeprägt sauren Charakter, welche auch basische Eigenschaften besitzen" (Bd. I, S. 316).

A G Perkin tritt jetzt der Erklärung der Bildung dieser Salze und ihrer Konstitution näher.

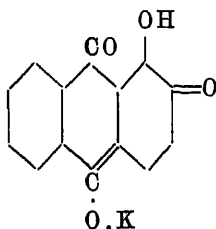
In seiner ersten Abhandlung war er der Ansicht, diese Salze leiteten sich von einer chinoiden Form (tautomeren Form) ab.

Nun geben diese Farbstoffe auch Salze mit Mineralsäuren (Bd. I, S. 20), und diese werden jetzt als Oxoniumderivate[2]) aufgefaßt. Zwischen der „basischen" und der „sauren" Natur dieser Körper besteht offenbar ein naher Zusammenhang, der auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist.

Es ist nicht unmöglich, daß bei der Bildung der Kaliumsalze zuerst ein Additionsprodukt von Acetat und Farbstoff entsteht, dieses ist sehr unbeständig und wird sogleich zersetzt unter Bildung des Monokaliumsalzes. Derartige Additionsprodukte kann man auch als Oxoniumderivate auffassen $K{-}\overset{\|}{O}{-}C_2H_3O_2$ oder $K{-}\overset{\|}{O}{-}OH$ (wenn mit KOH das Salz entstand).

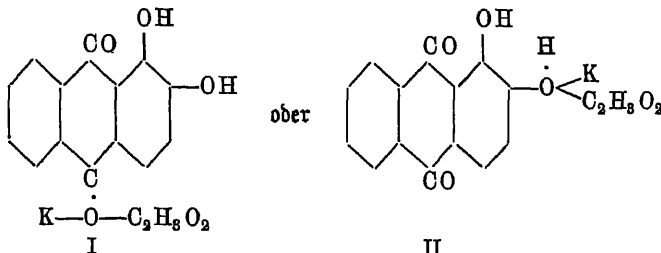
Da das Monokaliumsalz des Alizarins bei der Einwirkung von Jodmethyl bei 220° in den Monomethyläther verwandelt wird ($OH.O.CH_3 = 1$ 2) und andere Anthrachinonderivate sich analog verhalten, so wurde dies K-Salz folgendermaßen formuliert

[1]) A G. Perkin, Journ. chem. soc 83, 129 (1903) — [2]) Collie und Tickle, ibid 75, 714 (1899) Baeyer u Villiger, Ber d d chem Ges 34, 2679 (1901).

OH
CO
=O
C
O.K

Das unbeständige Additionsprodukt dagegen wäre nur zu schreiben

OH
CO
—OH
C
K—O—$C_2H_3O_2$
I

oder

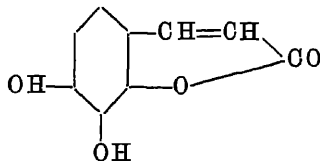
OH
CO
H
—O<K
$C_2H_3O_2$
CO
II

die Formel II besitzt allerdings nur wenig Wahrscheinlichkeit.

Die Kaliumsalze der Flavone werden alle durch Wasser zersetzt, während z. B. die des Alizarins und Gallacetophenons beständig sind. Der Gedanke jedoch, daß diese Flavonderivate deswegen Additionsprodukte mit KOH seien, ist von der Hand zu weisen, da eine erneuerte Untersuchung des Morinkaliums ergab, daß es sicher nach der Formel $C_{15}H_9O_7K$ zusammengesetzt ist und nicht etwa nach $C_{15}H_{10}O_7.KOH$.

Die Kaliumsalze natürlicher Farbstoffe, welche Perkin noch dargestellt und untersucht hat, sind folgende.

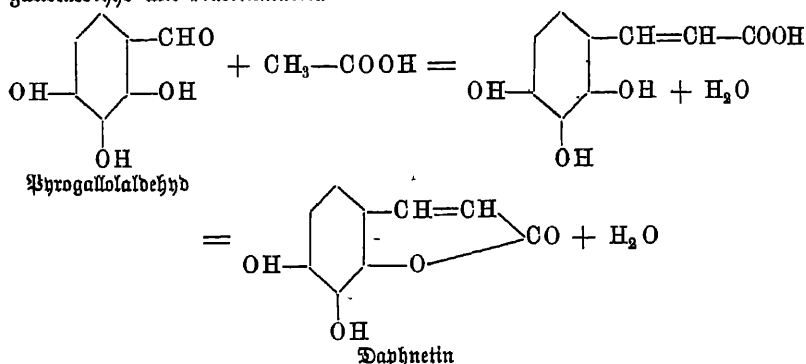
Ellagsäure. Wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in kochendem Alkohol wurde das Salz $C_{14}H_5O_8K$ durch Kochen der Acetylverbindung in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat hergestellt. Feine citronengelbe Nadeln, in Alkohol unlöslich. Kocht man zwei Tage lang mit mehr Acetat, so wird es langsam in ein Dikaliumsalz, $C_{14}H_4O_8K_2$, umgewandelt, das blaßgelbe, mikroskopische Nadeln bildet.

Daphnetin. Diese Verbindung, ein 3, 4-Dioxycumarin

—CH=CH
CO
OH—
—O
OH

ist in Form des Glykosides Daphnin in der Rinde von Daphne alpina vorhanden. Synthetisch wurde sie dargestellt von G. v. Pechmann[1]) durch

[1]) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 229.

Kondensation von Pyrogallol und Malonsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und von **Gattermann** und **Köbner**[1]) durch Kondensation von Pyrogallolaldehyd mit Natriumacetat

```
      /\                                    /\
     /  \—CHO                              /  \—CH=CH—COOH
    |    |     + CH3—COOH =               |    |
OH— \    /—OH                         OH— \    /—OH + H2O
     \  /                                  \  /
      |                                     |
      OH                                    OH
Pyrogallolaldehyd
                /\
               /  \—CH=CH\
          =   |    |       >CO + H2O
          OH— \    /—O——/
               \  /
                |
                OH
             Daphnetin
```

**Daphnetin** ist zu den natürlichen Farbstoffen zu zählen, da es gebeizte Wolle ziemlich kräftig anfärbt.

| Cr | Al | Sn | Fe |
|---|---|---|---|
| Olivgelb, | blasses Olivgelb, | Blaßgelb, | Olivschwarz. |

Daphnetin liefert mit K-Acetat in kochend-alkoholischer Lösung ein **Additionsprodukt**, $C_9H_6O_4 . C_2H_3O_2K$ Blaßgelbe Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden

Ein **Semimonokaliumsalz**, $C_{18}H_{11}O_8K$, entsteht, wenn zu einer kochenden alkoholischen Daphnetinlösung alkoholische Kalilauge tropfenweise zugefügt wird. Zuerst entsteht eine orangerote Färbung, welche bald verschwindet und einem gelben krystallinischen Niederschlage Platz macht.

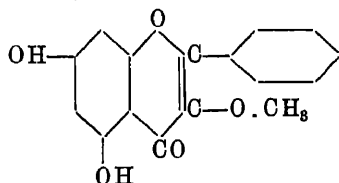
Hellgelbe prismatische Nadeln, die durch kochendes Wasser in die Komponenten zerlegt werden.

Fährt man mit dem Zusatze von alkoholischem Kali so lange fort, bis die orangerote Farbe der Lösung bleibt, so erhält man einen aus granatroten Prismen bestehenden Niederschlag, das **Monokaliumsalz** des Daphnetins, $C_9H_5O_4K$. Es wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt.

**Galangin.** Gibt auf die gewöhnliche Weise das Monokaliumsalz, $C_{15}H_9O_5K . H_2O$.

**Kämpferidmonokaliumsalz**, $C_{16}H_{11}O_6K . H_2O$, rein gelb. Kochendes Wasser zersetzt beide.

**Galanginmonomethyläther** liefert kein schwer lösliches Salz

```
              O
      /\    /  \
OH— /    \/     C—/‾‾‾‾\
   |     |      ‖      |
   |     |      C—O.CH3
    \    /\    /
      \/    CO
      |
      OH
```

[1]) **Gattermann** u **Köbner**, Ber. d d chem. Ges 32, 287 (1899)

Rhamnetinmonokaliumsalz, $C_{16}H_{11}O_7K$, entsteht aus Acetylrhamnetin und Kaliumacetat Orangegelbe Nadeln, durch kochendes Wasser le zersetzlich.

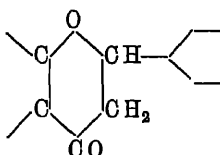
Carminsäure. Fügt man zu einer alkoholischen Carminsäurelösi Kaliumacetat, so erhält man ein purpurfarbiges Salz von der Formel $C_{11}H_{11}O_($ dasselbe Monokaliumsalz ist schon von Hlasiwetz und Grabowski[1]) mit al holischer Kalilauge dargestellt worden. Es löst sich in kochendem Wasser o Zersetzung. Aus dem Kaliumsalz konnte das Barytumsalz, $C_{22}H_{22}O_{12}$ (violettschwarzes, schwer in Wasser lösliches Pulver), erhalten werden.

Fügt man zu einer kochend-alkoholischen Carminsäurelösung tropfenw Kaliumacetatlösung so lange, als der rote Niederschlag noch nicht violett ersche so entsteht das Salz $C_{22}H_{23}O_{12}K$.

Curcumin. Dampft man die blutrote Lösung, welche bei der Einwirk von Kaliumacetat auf eine alkoholische Curcuminlösung entsteht, ein, so erl man eine halbfeste, aus feinen orangeroten Nadeln bestehende Masse. N mehrmaligem Waschen mit kleinen Mengen Alkohol, und darauf mit Ät stimmt die Analyse des Salzes annähernd auf die Formel $C_{21}H_{19}O_6K$ (Ja son und Menke[2]) beschrieben ein Salz $C_{14}H_{13}O_4K$, Bd. I, S. 276).

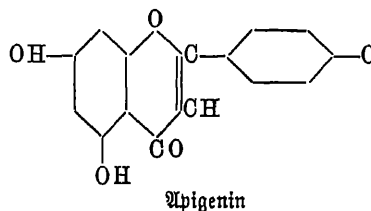
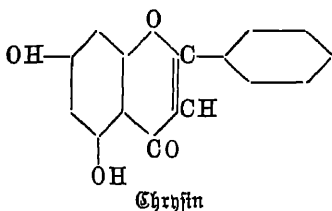
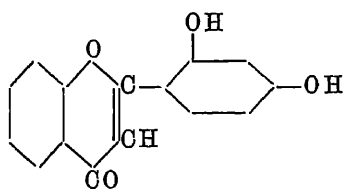
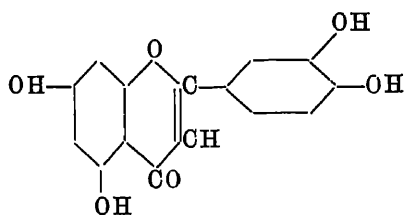
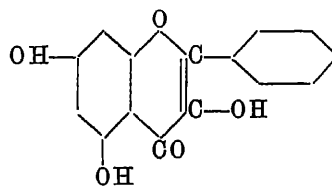
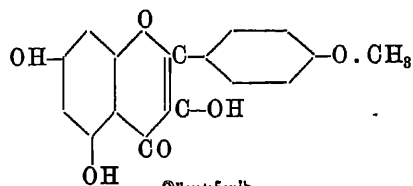
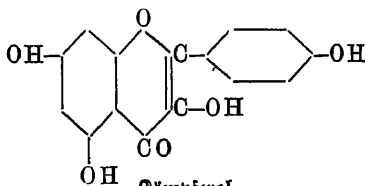
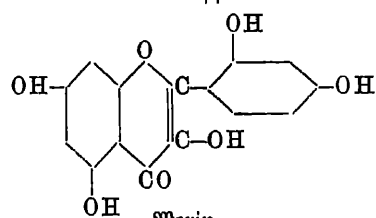
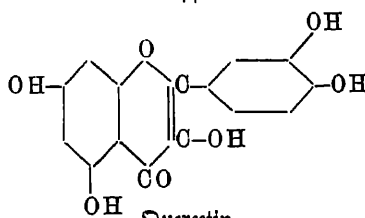
## Die Oxime der Flavanone.

Eine interessante Beobachtung wurde von v. Kostanecki[3]) gema Während Xanthone und Flavone trotz ihrer CO-Gruppe mit Hydroxylamin ke Verbindung eingehen, geben die hydrierten Flavone, die Flavanone, mit Atomgruppierung

```
            O
  \     /       \
    C/           \CH—<
    |             |
    C\           /CH2
  /     \       /
           CO
```

mit großer Leichtigkeit Oxime. Kochen mit alkoholischer Salzsäure regeneri die Flavanone.

## Konstitutionsformeln der Farbstoffe der Flavonreihe.

```
         O                                   O
OH—/ \ / \C—< >               OH—/ \ / \C—< >—O
   |  |   ||                     |  |   ||
   \ / \ /CH                     \ / \ /CH
    |   CO                        |   CO
    OH                            OH
```

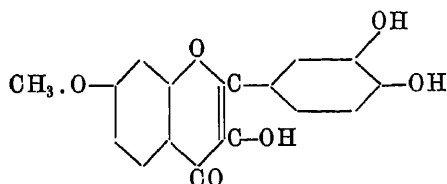
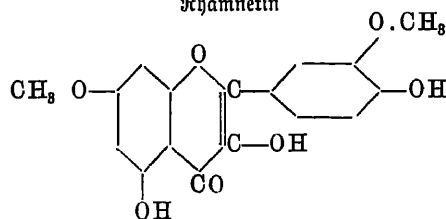
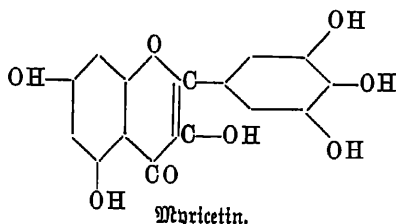
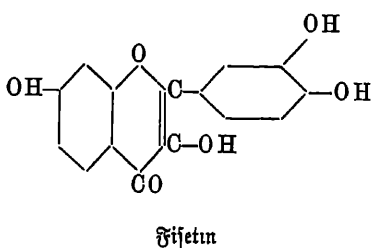
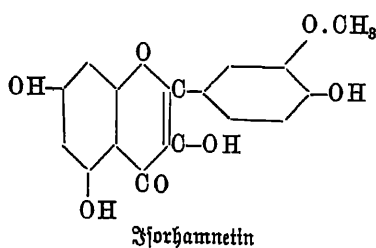
Chrysin Apigenin

[1]) Hlasiwetz u. Grabowski, Ann. Chem. Pharm 141, 335 (1867).
[2]) Jackson u. Menke, Amer chem Journ. 4, 77 (1883) — [3]) v Kostanec Ber d d. chem Ges. 33, 1485 (1900)

Lotoflavin

Luteolin

Galangin

Kämpferid

Kämpferol

Morin

Quercetin

Rhamnetin

Rhamnazin

Isorhamnetin

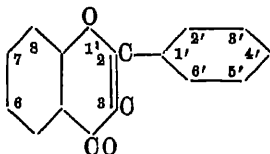
Fisetin

Myricetin.

## Die färbenden Eigenschaften einiger Farbstoffe der Flavonreihe.

A G. Perkin und Wilkinson [1]) geben eine Zusammenstellung der färbenden Eigenschaften einiger Flavonfarbstoffe Es wurde gebeizte Wolle benutzt, nur diese ist für vergleichende Ausfärbungen in der Reihe der natürlichen Farbstoffe zu gebrauchen.

| | Chrom | Tonerde | Zinn | Eisen |
|---|---|---|---|---|
| Chrysin . . | Gelb (schwach orange) | Blaßgelb | Färbt nicht | Blasses Schokoladebraun |
| Apigenin . . | Gelb (schwach orange) | Blaßgelb etwas stärker | " " | Schokoladebraun |
| Luteolin . | Braunorange | Orangegelb | Kräftiges Gelb | Olivschwarz |
| Galangin. . | Olivgelb | Gelb | Citronengelb | Tiefes Oliv |
| Kämpferol . | Braungelb | " | " | Tiefes Olivbraun |
| Morin . . . | Olivgelb | Stumpfes Gelb | Kräftiges Gelb | " " |
| Quercetin . | Rotbraun | Braunorange | Kräftiges Orange | Olivschwarz |
| Myricetin | " | " | Kräftiges Orangerot | " |
| Rhamnetin | " | " | Kräftiges Orange | Tiefes Oliv |
| Fisetin. . . . . | " | " | Kräftiges Orangerot | Olivschwarz |
| Rhamnazin . . | Goldgelb | Goldgelb | Citronengelb | Olivbraun |

[1]) A G Perkin und Wilkinson, Journ chem. soc 81, 589 (1902)

Wenn auch im allgemeinen die ortho-Stellung zweier Hydroxyle für einen kräftigen Farbstoff nötig ist, so beweist doch das Beispiel des **Morins** und des **Kämpferols**, daß dies nicht unbedingt erforderlich ist. Es ergibt sich ferner aus obiger Tabelle, daß mit dem Eintritt der Hydroxylgruppe in die Stellung 3

das Färbevermögen steigt. Das sieht man am besten, wenn man vergleicht: **Chrysin** mit **Galangin** oder **Apigenin** mit **Kämpferol**. Eine Vermehrung der Hydroxylgruppen bewirkt bei weitem nicht eine so große Stärkung des Färbecharakters, wie das in der Anthrachinongruppe der Fall ist. So färben **Apigenin** und **Chrysin**, **Fisetin** und **Quercetin** usw. ganz gleich.

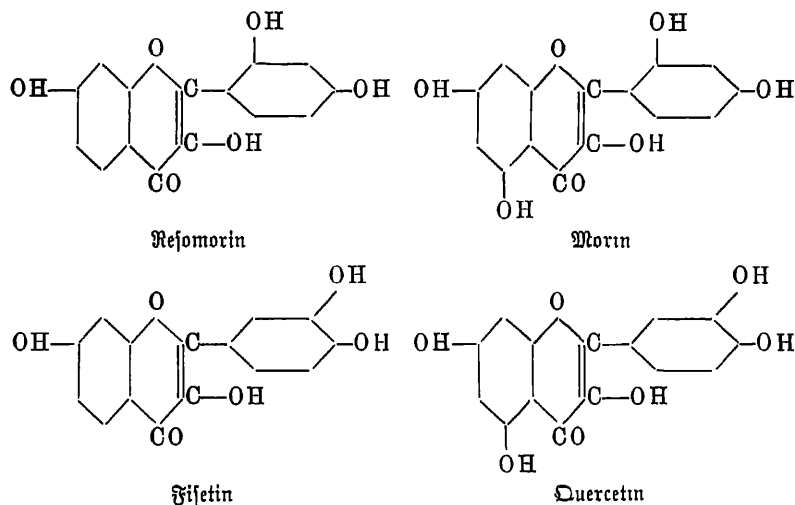
Eine besondere Stellung unter den natürlichen Farbstoffen nimmt das **Morin**, der Farbstoff des Gelbholzes, ein, insofern, als er allein zwei Hydroxyle im seitlichen Benzolkerne in der meta-Stellung hat, während alle anderen unter den **kräftigen** Farbstoffen zwei orthoständige Hydroxyle besitzen. Dennoch hat das Morin ein ebenso starkes Färbevermögen wie irgend ein Vertreter dieser letzteren Gruppe, z. B. das Quercetin.

v. **Kostanecki**, **Lampe** und **Triulzi**[1]) nehmen in einer interessanten Abhandlung zu dieser wichtigen Frage Stellung. Es ist den genannten Forschern nämlich gelungen, die Synthese des **Resomorins**, des 3,2',4'-**Trioxyflavonols**, auszuführen, einer Substanz, die zum Morin in demselben Verhältnis steht wie das Fisetin zum Quercetin.

Resomorin

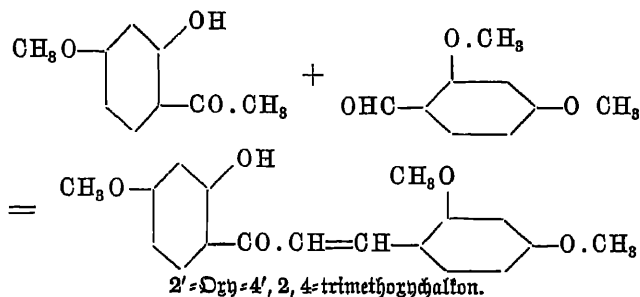
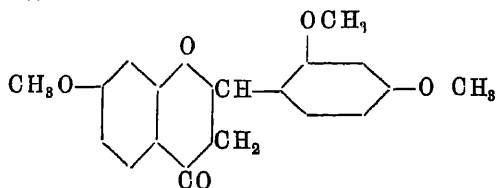
Morin

Fisetin

Quercetin

[1]) v. **Kostanecki**, **Lampe** u. **Triulzi**, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 92 (1906).

Diese Synthese schlug folgenden Weg ein

Durch Kondensation von 1, 3-Dimethoxybenzaldehyd mit Resacetophenon monomethyläther (Päonol) bei Gegenwart von Natronlauge entsteht das 2'-Oxy 4', 2, 4-trimethoxychalkon:

2'-Oxy-4', 2, 4-trimethoxychalkon.

Durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure entsteht daraus das 3, 2', 4-Trimethoxyflavanon·

und daraus konnte vermittelst der Nitrosierungsmethode und nachfolgender Entmethylierung (vgl. Synthesen der Flavonole) das **Resomorin** erhalten werden Dieser Körper (er ist in ganz reinem Zustande noch nicht dargestellt worden sein **Trimethylderivat** bildet schwach gelbe Spieße vom Schmelzp. 205°) färbt metallische Beizen ganz ähnlich wie Morin an

Dieser Befund ist für die Aufklärung des Färbevermögens des Morins von Bedeutung, denn dieser Farbstoff kann der Theorie nach folgenden zwei Atomgruppierungen seine Fähigkeit verdanken, auf Beizen zu ziehen

1. Der Verbindung der chromophoren und auxochromen Gruppe $\begin{array}{c} C{=}O \\ \mid \\ C{-}OH \end{array}$

und 2. dem in der peri-Stellung zur Ketogruppe befindlichen Hydroxyl. Da nun aber das ebengenannte Resomorin, welches dieses peri-Hydroxyl nicht enthält, ähnlich wie das Morin die Beizen anfärbt, so geht daraus hervor, daß die färbenden Eigenschaften des Morins lediglich durch die Gruppe $\begin{array}{c} C{=}O \\ \mid \\ C{-}OH \end{array}$ bedingt werden

Treten zu dieser Gruppe nämlich Hydroxyle in der Stellung 2 oder 4, so gewinnt jene eine solche Stärke, daß sie ein sehr kräftiges Anfärben der Beizen bedingen kann.

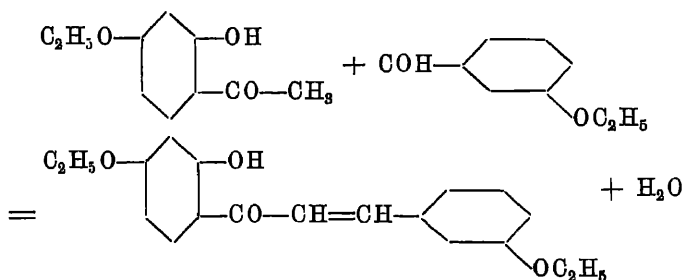
# VI. Synthesen in der Flavonreihe.

Die schon vor geraumer Zeit begonnene Synthese der natürlichen gelben Farbstoffe (Bd. I, S. 98, 319) aus der Reihe der Flavone und Flavonole hat v. Kostanecki, zusammen mit einem Stabe von Mitarbeitern, mit großem Erfolge weitergeführt. Alle wichtigen Farbstoffe dieser Reihe sind jetzt künstlich dargestellt worden, die Synthesen bewiesen in jedem Falle die Richtigkeit der für diese Körper aus ihren Abbauprodukten abgeleiteten Konstitutionsformeln.

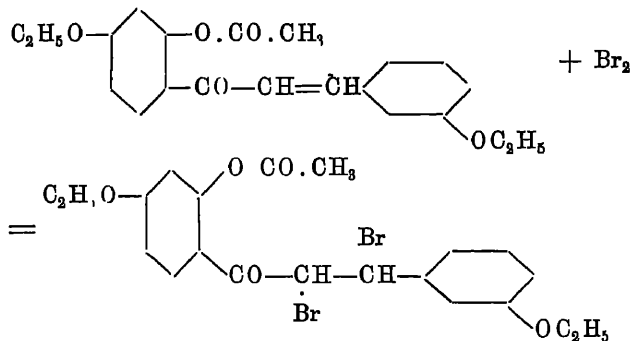
Die von v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern gefundenen Synthesen zum Aufbau von Flavonkörpern sind dreierlei Art.

1. Acetophenonderivate[1]) mit ortho-ständiger Hydroxylgruppe werden mit Aldehyden kondensiert zu gefärbten Verbindungen, die v. Kostanecki Chalkone nennt.

$$C_2H_5O-C_6H_3(-OH)(-CO-CH_3) + COH-C_6H_4-OC_2H_5$$

$$= C_2H_5O-C_6H_3(-OH)(-CO-CH{=}CH-C_6H_4-OC_2H_5) + H_2O$$

An die doppelte Bindung wird nach Acetylierung der freien Hydroxylgruppe Brom angelagert

$$C_2H_5O-C_6H_3(-O.CO.CH_3)(-CO-CH{=}CH-C_6H_4-OC_2H_5) + Br_2$$

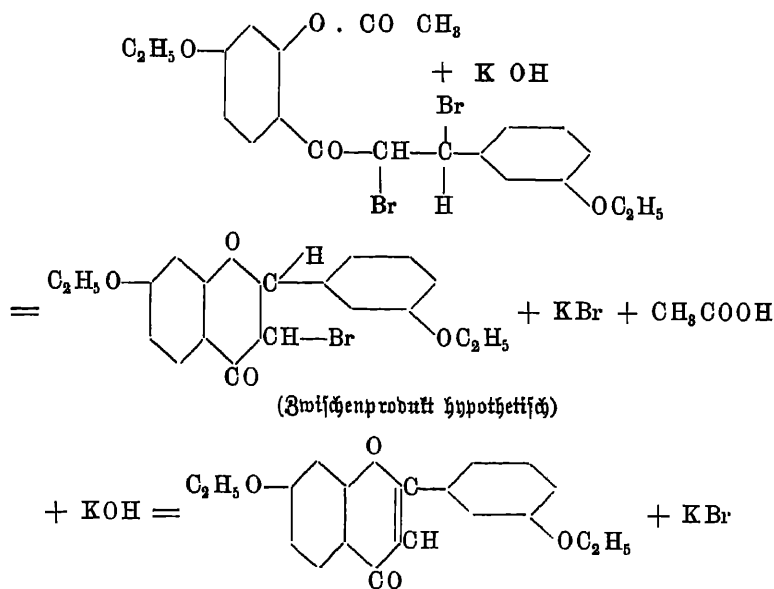
$$= C_2H_5O-C_6H_3(-O\,CO.CH_3)(-CO-CHBr-CHBr-C_6H_4-OC_2H_5)$$

Unter dem Einflusse von Alkali werden dann gleichzeitig Brom bzw Bromwasserstoff, sowie die Acetylgruppe abgespalten, worauf der Flavonring sich schließt nach folgendem Schema.

[1]) v Kostanecki u. W v. Harpe, Ber d d chem Ges 33, 322 (1900).

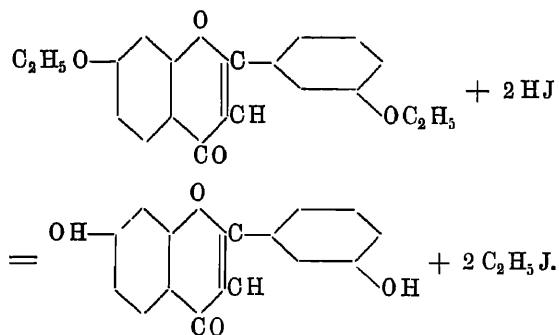
$C_2H_5O$— (Benzolring) —O . CO $CH_3$ ; —CO—CH(Br)—CH(Br)— (Benzolring) —$OC_2H_5$ + K OH

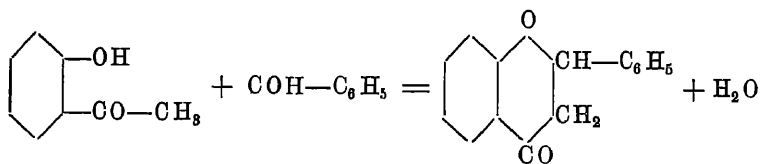
= $C_2H_5O$— (Ring) O, C(H)— (Benzolring) —$OC_2H_5$ ; CH—Br ; CO + KBr + $CH_3COOH$

(Zwischenprodukt hypothetisch)

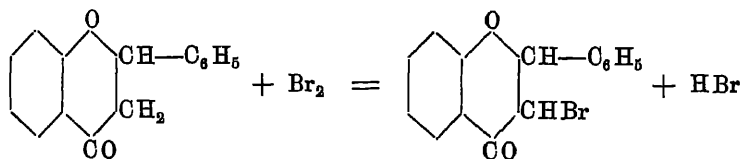
+ KOH = $C_2H_5O$— (Ring) O, C— (Benzolring) —$OC_2H_5$ ; CH ; CO + KBr

Der auf diese Weise erhaltene Äther wird nun durch Kochen mit Jodwasserstoff entalkyliert

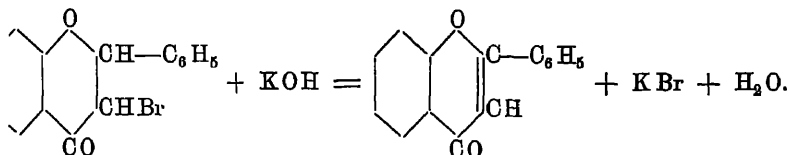
$C_2H_5O$— (Ring) O, C— (Benzolring) —$OC_2H_5$ ; CH ; CO + 2 HJ

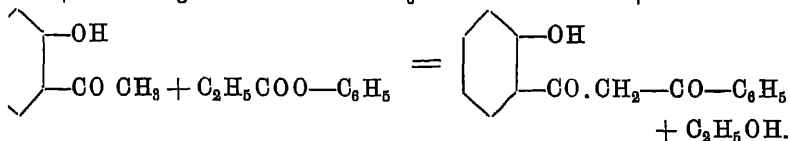
= OH— (Ring) O, C— (Benzolring) —OH ; CH ; CO + 2 $C_2H_5J$.

2. Acetophenonderivate[1]) lassen sich mit aromatischen Aldehyden direkt zu Dihydroflavonen, den Flavanonen, kondensieren·

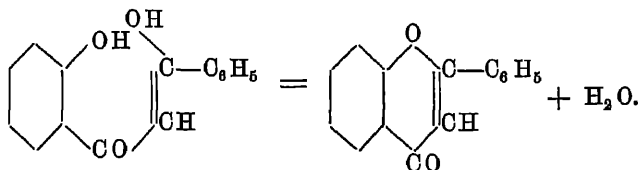
(Benzolring) —OH ; —CO—$CH_3$ + COH—$C_6H_5$ = (Ring) O, CH—$C_6H_5$ ; $CH_2$ ; CO + $H_2O$

[1]) v Kostanecki, Levi u. Tambor, Ber. d. d chem. Ges 32, 326 (1899).

Diese Flavanone lassen sich bromieren

$$\text{(O; CH—}C_6H_5\text{; }CH_2\text{; CO)} + Br_2 = \text{(O; CH—}C_6H_5\text{; CHBr; CO)} + HBr$$

Durch nachfolgende Bromwasserstoffabspaltung findet die Umwandlung in lavone statt·

$$\text{(O; CH—}C_6H_5\text{; CHBr; CO)} + KOH = \text{(O; C—}C_6H_5\text{; CH; CO)} + KBr + H_2O.$$

3 Die Methode, welche Emilewicz, v. Kostanecki und Tambor reits zum Chrysin geführt hat (Bd. I, Nachträge, S 319), dient auch zur ynthese von Apigenin und Luteolin Acetophenonderivate werden mit äureestern in Gegenwart von Natrium zu Diketonen kondensiert:

$$\text{(—OH; —CO }CH_3\text{)} + C_2H_5COO—C_6H_5 = \text{(—OH; —CO.}CH_2\text{—CO—}C_6H_5\text{)} + C_2H_5OH.$$

Mit Jodwasserstoff werden aus diesen Diketonen, indem sie zuerst in die utomere Form übergehen, Flavone erhalten·

$$\text{(OH; OH; C—}C_6H_5\text{; CH; CO)} = \text{(O; C—}C_6H_5\text{; CH; CO)} + H_2O.$$

## Synthese des Chrysins.

Eine zweite Synthese des Chrysins gelang v Kostanecki und Lampe[1]) uf demselben Wege, auf welchem Fainberg und v. Kostanecki[2]) zum uteolin gekommen waren Das bereits zum künstlichen Aufbau des Galanins[3]) verwendete 1,3-Dimethoxyflavanon (I) wurde in Chloroformlösung it 3 Mol. Brom bromiert.

2,4-α-Tribrom-1,3-dimethoxyflavanon (II) bildet, aus ziemlich viel Benzol umkrystallisiert, kleine weiße Prismen Schmelzp. 174 bis 175° (unter ersetzung). Wird es mit alkoholischem Kali behandelt, so wird 1 Mol. Bromasserstoff abgespalten. Das entstehende 2, 4-Dibrom-1, 3-dimethoxy-

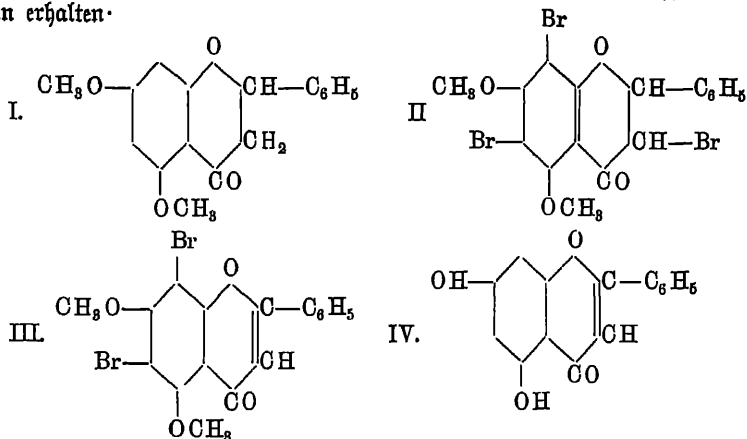
[1]) Ber. d d. chem. Ges 37, 3167 (1904) — [2]) Ibid. 37, 2625 — [3]) v. Kostaecki, Lampe u. Tambor, ibid 37, 2803 (1904).

flavon (III) krystallisiert aus Eisessig-Alkohol in farblosen, kleinen Nadeln, Schmelzp 253°. Behufs Überführung dieses Körpers in Chrysin (IV) wurde er fein pulverisiert und mehrere Stunden mit Jodwasserstoff erwärmt. Der nach dem Eintragen in Natrumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag krystallisierte aus Alkohol in schönen, dünnen Täfelchen, die jedoch noch nicht rein gelb gefärbt waren. Um einen spurenweise entstandenen roten Farbstoff zu entfernen, wurde die alkoholische Lösung des Chrysins mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat eingeengt. Beim Erkalten der fast farblosen Lösung wurde das Chrysin völlig rein erhalten·

I. $CH_3O$—, O, CH—$C_6H_5$, $CH_2$, CO, $OCH_3$

II. Br, $CH_3O$—, O, CH—$C_6H_5$, Br—, CH—Br, CO, $OCH_3$

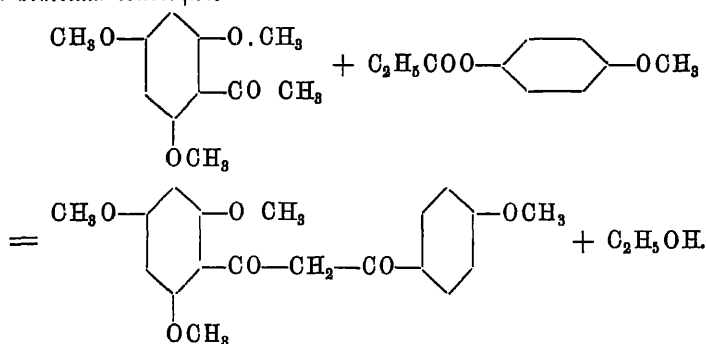
III. Br, $CH_3O$—, O, C—$C_6H_5$, Br—, CH, CO, $OCH_3$

IV. OH—, O, C—$C_6H_5$, CH, CO, OH

## Synthesen des Apigenins.

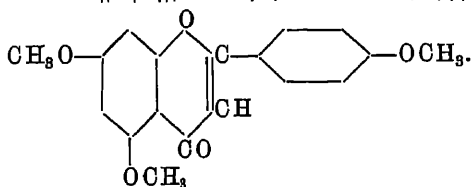
Czajkowski, v Kostanecki und Tambor[1]) führten die Synthese des Apigenins nach der Methode aus, nach welcher Emilewicz, v. Kostanecki und Tambor[2]) der Aufbau des Chrysins gelungen war

Phloracetophenontrimethyläther wurde mit Anissäureester bei Gegenwart von Natrium kondensiert

$CH_3O$—, —O . $CH_3$, —CO $CH_3$, $OCH_3$ + $C_2H_5COO$—, —$OCH_3$

= $CH_3O$—, —O $CH_3$, —CO—$CH_2$—CO—, —$OCH_3$, $OCH_3$ + $C_2H_5OH$.

[1]) Ber. d d. chem Ges. 33, 1988 (1900). — [2]) Ibid 32, 2448 (1899) oder (Bd I, Nachträge, S. 319).

Aus dem so erhaltenen 2, 4, 6-Trimethoxyanisoylacetophenon wurde durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1, 3, 4'-Trimethoxyflavon erhalten

$$CH_3O-C_6H_2(OCH_3)<\begin{matrix}O-C-C_6H_4-OCH_3\\ \| \\ CO-CH\end{matrix}.$$

Lange, weiße Nadeln (aus Alkohol), F. P. 156°. Leicht löslich in Benzol und heißem verdünnten Alkohol. Durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96) läßt sich sowohl das Trimethoxyflavon, als auch das $\beta$-Diketon in das Trioxyflavon überführen Schmelzp. 347°, gelblich weiße Blättchen.

Die Schmelzpunktsdifferenzen zwischen dem natürlichen und synthetischen Apigenin [Vongerichten hatte seinerzeit für Apiin aus Petersilie den Schmelzpunkt 292 bis 295° gefunden (Bd. I, S 71)] wurden gehoben, als den Autoren die völlige Reinigung des Naturproduktes gelang Das letztere enthielt kleine Mengen von Luteolin bzw. Monomethoxyluteolin.

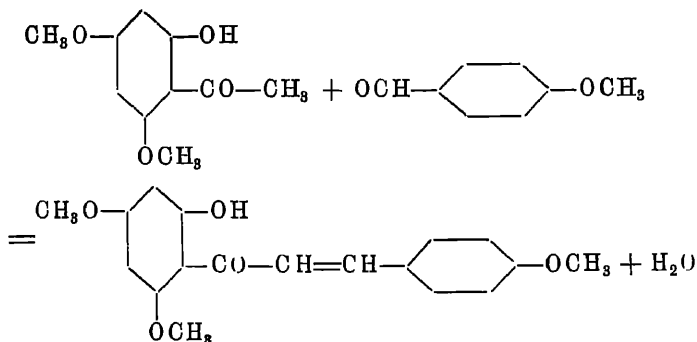
Die von v Kostanecki und seinen Mitarbeitern dargestellten Alkyläther erwiesen sich als identisch mit Perkins Apigeninäthern (nur bei der Acetylverbindung des Diäthyläthers fand Perkin den Schmelzp 181 bis 182°, die anderen dagegen 148 bis 149,5° [1])

Durch Behandeln von Apigenin mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhielt v Kostanecki ein bei 181 bis 182° schmelzendes Triacetylderivat, $C_{21}H_{16}O_8$, während Perkin und Vongerichten angaben, Apigenin lasse sich nicht acetylieren

Eine zweite Synthese gelang v. Kostanecki und Breger [2]).

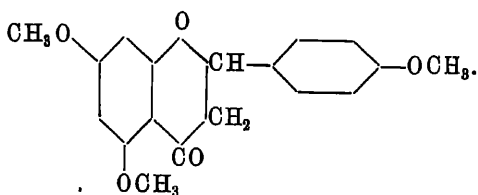
Als Ausgangsmaterial diente das von v Kostanecki, Lenike und Tambor [3]) aus Phloracetophenondimethyläther mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge dargestellte Kondensationsprodukt:

$$CH_3O-C_6H_2(OCH_3)(OH)-CO-CH_3 + OCH-C_6H_4-OCH_3$$

$$= CH_3O-C_6H_2(OCH_3)(OH)-CO-CH{=}CH-C_6H_4-OCH_3 + H_2O$$

[1]) Ber d deutsch. chem. Ges 32, 2448 (1899) oder (Bd I, Nachträge, S 319) — [2]) v Kostanecki u Breger, Ber d. deutsch. chem Ges 38, 931 (1905) — [3]) Ibid 37, 792 (1904).

Dieses als 2'-Oxy-4',6',4-trimethoxychalkon bezeichnete Produ geht, mit Alkohol und 10proz. Schwefelsäure behandelt, in das

1,3,4'-Trimethoxyflavanon über[1].

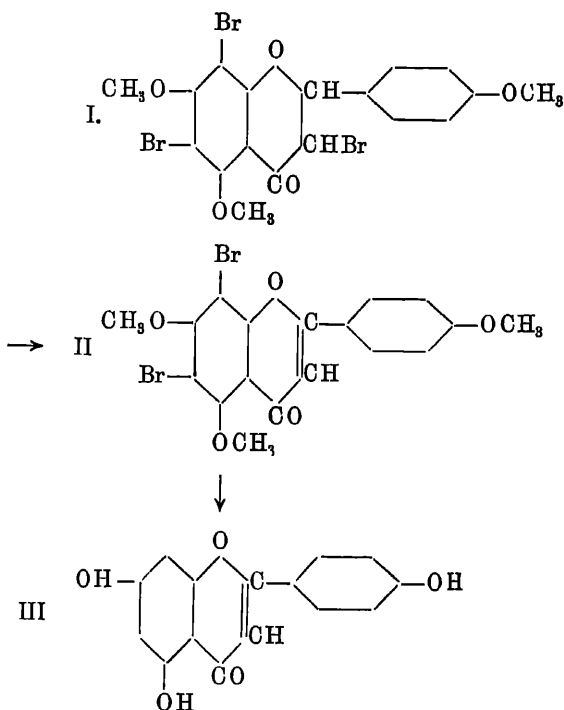
$CH_3O$ — O — CH — $OCH_3$.
$CH_2$
CO
$OCH_3$

Dieses wurde in Chloroformlösung mit 3 Mol-Gew. Brom bromier und das entstandene 2,4-α-Tribrom-1,3,4'-trimethoxyflavanon (I) mi alkoholischem Kali behandelt Es bildete sich das 2,4-Dibrom-1,3,4'-tri methoxyflavon (II), welches beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Rück wärtssubstitution der beiden Bromatome und unter vollständiger Entmethylierun in das

1,3,4'-Trioxyflavon (III), d i. Apigenin, überging.

I.
Br
O
$CH_3O$— CH— —$OCH_3$
Br— CHBr
CO
$OCH_3$

→ II
Br
O
$CH_3O$— C— —$OCH_3$
Br— CH
CO
$OCH_3$

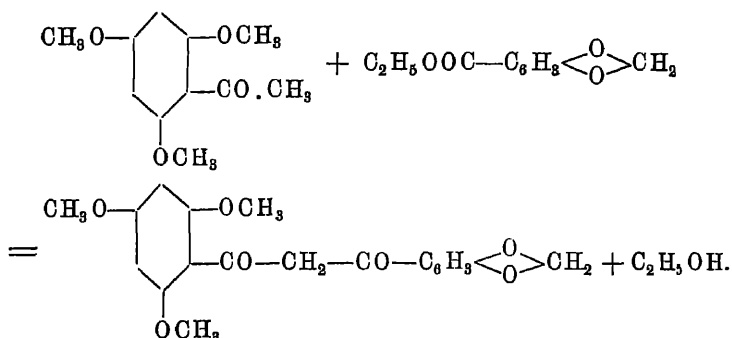
↓

III
O
OH— C— —OH
CH
CO
OH

[1]) Siehe auch Kämpferol

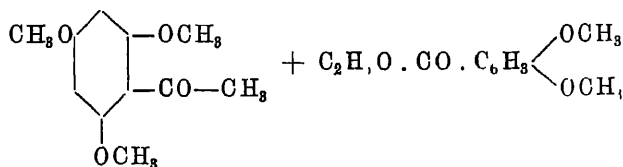
## Synthese des Luteolins.

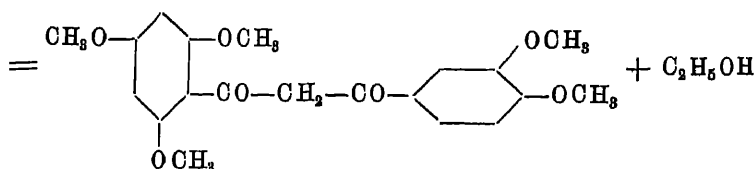
v. Kostanecki, Różycki und Tambor[1]) kondensieren Phloracetophenontrimethyläther mit Piperonylsäureäthylester durch Erwärmen mit Natrium in Xylollösung Hierbei entstand 2,4,6-Trimethoxy-3',4'-methylendioxybenzoylacetophenon

$$CH_3O-C_6H(OCH_3)_2-CO.CH_3 + C_2H_5OOC-C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$$

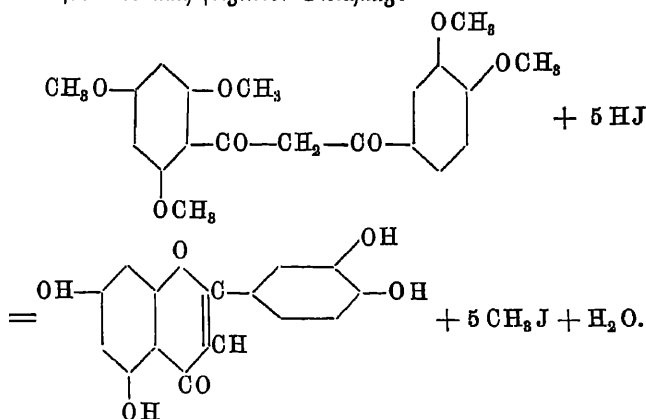
$$= CH_3O-C_6H(OCH_3)_2-CO-CH_2-CO-C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 + C_2H_5OH.$$

Dieses Diketon kristallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nädelchen vom Schmelzp 115°. Als dieser Körper mit Jodwasserstoff gekocht wurde, entstand ein Produkt, das zwar Tonerdebeize schon gelb anfärbte, jedoch von roten Nebenprodukten nicht befreit werden konnte Die oben genannten Autoren schlugen daher einen etwas anderen Weg ein, der sie dann zu einem ganz reinen Luteolin führte.

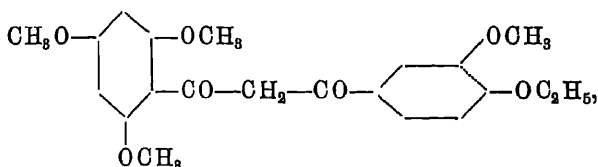
Phloracetophenontrimethyläther wurde statt mit Piperonylsäureester mit Veratrumsäureäthylester in Gegenwart von Natrium kondensiert, und zwar empfehlen Diller und v Kostanecki[2]), nur so lange auf 120° zu erhitzen, bis alles Natrium verschwunden ist. Längeres Erhitzen führt zu einem Diketon, das nicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Das durch Kohlensäure in Freiheit gesetzte rohe $\beta$-Diketon wird in Alkohol gelöst und die konzentrierte Lösung in der Kälte stehen gelassen Es scheidet sich ein Teil des Diketons am Boden des Gefäßes als Gallerte ab, erst nach längerem Stehen erscheinen einige Krystallchen auf der Oberfläche der Lösung Man erwärmt nun vorsichtig, so daß sich nur die Gallerte löst Läßt man nun langsam erkalten, so erhält man einen Krystallbrei, der, abfiltriert, auf Ton gepreßt, mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert, kleine Warzen oder Krystallkrusten vom Schmelzpunkt 112 bis 113,5° bildet.

$$CH_3O-C_6H(OCH_3)_2-CO-CH_3 + C_2H_5O.CO.C_6H_3{<}^{OCH_3}_{OCH_3}$$

[1]) Ber. d. deutsch chem Ges. 33, 3410 (1900) — [2]) Ibid. 34, 1449 (1901)

$$= \underset{\text{OCH}_3}{\overset{}{\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}(-\text{OCH}_3)}}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(-\text{OCH}_3) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Dieses 2, 4, 6, 3′, 4′-Pentamethoxyacetophenon wurde längere Zeit mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96) gekocht. Das Reaktionsprodukt bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konzentrisch gruppierte Nädelchen vom Schmelzp. 327° mit allen Eigenschaften des Luteolins, jedoch nicht rein gelb gefärbt. Zur Reinigung wurde es in das Acetylderivat verwandelt, prachtvolle, seidenglänzende, weiße, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzp 222 bis 224°. Kurzes Verseifen mit Jodwasserstoff führte zu reinem Luteolin, das auf Zusatz von siedendem Wasser sich aus seiner alkoholischen Lösung in konzentrisch gruppierten blaßgelben, seidenglänzenden Nadeln abscheidet, die, wenn lufttrocken, bei 150° getrocknet einen Gewichtsverlust von 1 Mol. Krystallwasser erleiden. Der Schmelzpunkt lag bei 328 bis 329,5°. Nach Vongerichten schmilzt Luteolin aus Petersilie bei 326 bis 328°. Im übrigen zeigte das synthetische Luteolin alle Eigenschaften des natürlichen. Aus dem Diketon entstand es nach folgender Gleichung:

$$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}(-\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3) + 5\,\text{HJ}$$

$$= \text{OH}-\text{C}_6\text{H}(\text{OH})\underset{\text{CO}}{\overset{\text{O}}{<}}\text{C}(=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(-\text{OH}) + 5\,\text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}.$$

Verwendet man in der gleichen Reaktion statt des Veratrumsäureäthylesters den Äthylvanillinsäureäthylester, so gewinnt man ein 2, 4, 6, 3′-Tetramethoxy-4′-äthoxybenzoylacetophenon

$$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}(-\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(-\text{OC}_2\text{H}_5),$$

welches leichter krystallisiert erhalten werden kann, beim Kochen mit Jodwasserstoff sich aber schwieriger in Luteolin umwandeln läßt.

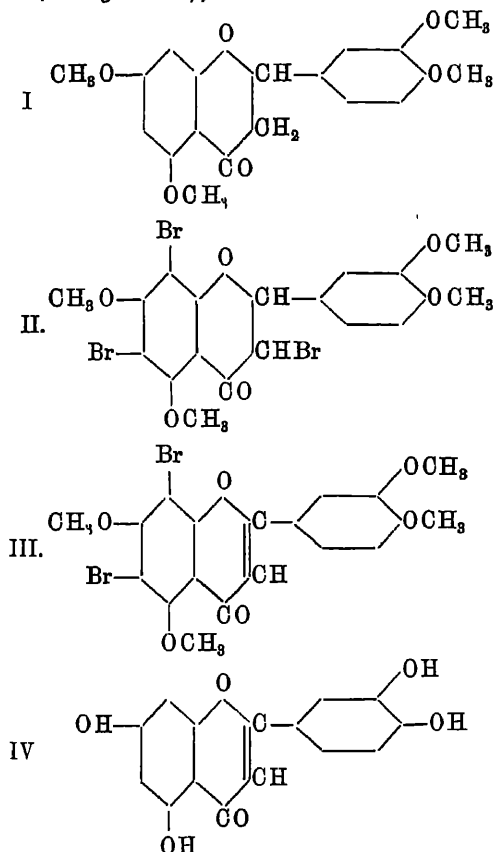
Von Fleischer und Fromm[1]) war aus der Digitalis purpurea ein Körper isoliert worden, den sie Digitoflavon nannten. In diesem vermuteten v. Kostanecki und Diller Luteolin. Bewiesen wurde dies durch Kiliani und Meyer[2]). Bei der Kalischmelze erhielten diese letzteren Phloroglucin und Protocatechusäure, ferner stellten sie daraus das Tetrabenzoylluteolin vom Schmelzp. 200,5°[3]) dar.

Eine zweite Synthese des Luteolins gelang Fainberg und v. Kostanecki[4]). Sie gingen vom 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavanon (I) aus. Es ist dies derselbe Körper, der sie zum Quercetin, dem Analogon des Luteolins in der Flavonolreihe, geführt hatte. Er geht durch Bromieren in 2,4-α-Tribromtetramethoxyflavanon (II) über. Durch alkoholisches Kali entzieht man letzterem Körper die Elemente des Bromwasserstoffs und verwandelt ihn in Dibromtetramethoxyflavon (III), das durch Jodwasserstoff sowohl die beiden Bromatome verliert, als auch völlig entmethyliert und in Luteolin verwandelt wird.

I. $CH_3O$, O, CH, $OCH_3$, $OCH_3$, $OH_2$, CO, $OCH_3$

II. Br, O, $CH_3O$, CH, $OCH_3$, $OCH_3$, Br, CHBr, CO, $OCH_3$

III. Br, O, $CH_3O$, C, $OCH_3$, $OCH_3$, Br, CH, CO, $OCH_3$

IV. O, OH, C, OH, OH, CH, CO, OH

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1184 (1899). — [2]) Ibid. 34, 3577 (1901). — [3]) Vgl. Bd. I, S. 79. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2625 (1904).

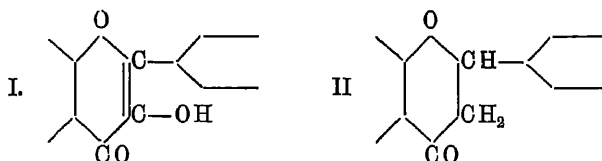
Das Bromieren des Tetramethoxyflavanons geschieht in Chloroformlösung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird mit heißem Alkohol gewaschen und das zurückbleibende schwer lösliche 2,4-α-*Tribrom-1,3,3',4'-tetramethoxyflavanon* aus Alkohol-Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadeln Schmelzp. 200° (unter Zersetzung). Löst man diesen Körper in Benzol und setzt zu der eingeengten Lösung Alkohol und starke Kalilauge hinzu, so färbt sich diese vorübergehend rötlich gelb und es scheiden sich weiße Nadeln des 2,4-*Dibrom-1,3,3',4'-tetramethoxyflavons* ab, das sowohl in Alkohol, als auch in Benzol fast unlöslich ist. Es wurde aus Eisessig-Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 261 bis 262°.

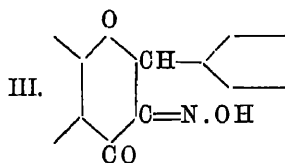
Um aus diesem Körper das Luteolin darzustellen, muß man die fein pulverisierte Substanz 4 bis 5 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure kochen. Das erhaltene Luteolin wurde über das Acetylderivat gereinigt. Es erwies sich dem natürlichen völlig identisch.

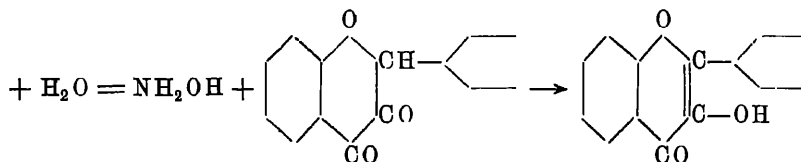
## Synthesen von Abkömmlingen des Flavonols.

### Allgemeines über Flavonolsynthesen.

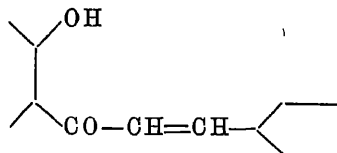
Nachdem v. *Kostanecki* und *Tambor* die verschiedensten Wege eingeschlagen hatten, um die Oxyflavone, die *Flavonole* (I), synthetisch darzustellen, fanden sie in den *Flavanonen* (II) das geeignete Ausgangsmaterial, das sie zu dieser interessanten Farbstoffklasse führen sollte.

I. O — C— ; C—OH ; CO        II. O — CH— ; $CH_2$ ; CO

Die Flavanone gehen mit Amylnitrit und Salzsäure in Isonitrosokörper (III) über.

III. O — CH— ; C=N.OH ; CO

Durch Säuren wird daraus Hydroxylamin abgespalten und das intermediär entstandene Keton lagert sich in ein Flavonol um.

$$+ H_2O = NH_2OH +$$ [O — CH— ; CO ; CO] → [O — C— ; C—OH ; CO]

Diese Methode ließ sich bequem für die Darstellung von Oxyflavonolen mit einem Hydrochinon- bzw Pyrogallolkern verwerten, da bei der Paarung von Chinacetophenonmonomethyläther und Gallacetophenondimethyläther mit aromatischen Aldehyden direkt Flavanone sich bilden; für die Synthese der natürlichen Flavonolfarbstoffe, die sämtlich Resorcin- oder Phloroglucinderivate sind, lagen dagegen die Verhältnisse nicht so einfach, da bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Resacetophenonmonoäthyläther bzw. Phloracetophenondimethyläther bei Gegenwart von Natronlauge statt der erwarteten Flavanone nur deren isomere o-Oxychalkone entstanden

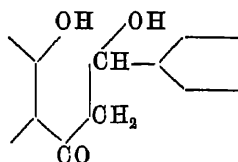
OH

CO—CH=CH—

Diese Schwierigkeit wurde überwunden, als gefunden wurde, daß die o-Oxychalkone befähigt sind, durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in farblose Verbindungen überzugehen, in welchen vermutlich die Elemente des Wassers angelagert sind

OH OH

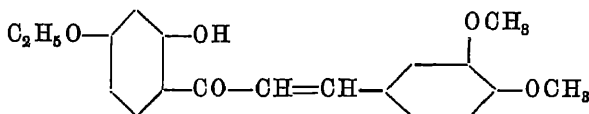
CH—

$CH_2$

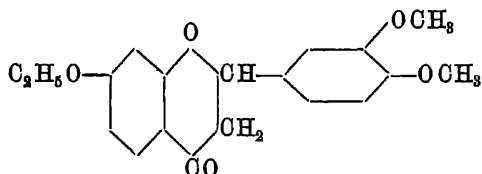
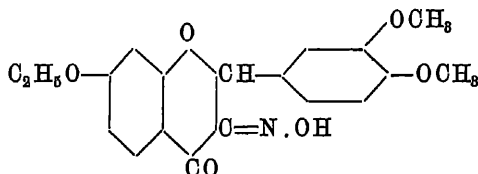
CO

Durch Kochen mit absolutem Alkohol gehen letztere unter Wasserabspaltung in Flavanone über.

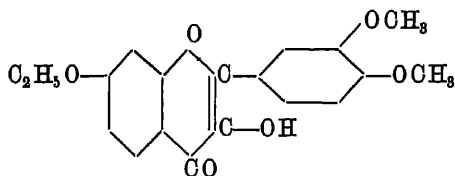
## Synthese des Fisetins [1]).

$C_2H_5O$— —OH $OCH_3$

—CO—CH=CH— —$OCH_3$

2'-Oxy-4'-äthoxy-3,4-dimethylchalkon, aus Resacetophenonmonoäthyläther [2]) und Veratrumaldehyd dargestellt, wird in alkoholischer Lösung in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die entstandene farblose Verbindung wird infolge ihrer größeren Löslichkeit in Alkohol vom unveränderten schwerer löslichen Chalkon befreit, in absolutem Alkohol aufgenommen und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch sie in das Flavanon übergeführt wird. Dieses stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, flache Prismen vom Schmelzp. 110° dar.

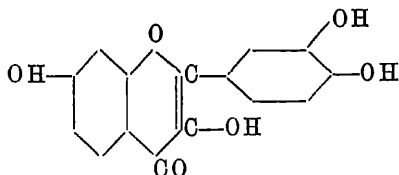
[1]) v. Kostanecki, Lampe und Tambor, Ber d deutsch chem. Ges 37, 784 (1904). — [2]) Bequemer ist die Verwendung des Resacetophenonmonomethyläthers, des Päonols, welches aus Resacetophenon und Dimethylsulfat leicht erhältlich ist (v. Kostanecki u. Nitkowski, Ber d deutsch. chem Ges. 38, 3587)

Das 3-Äthoxy-3′,4′-dimethoxyflavanon,

wurde durch Behandeln mit Amylnitrit und starker Salzsäure in alkoholischer Lösung in Isonitroso-3-äthoxy-3′,4′-dimethoxyflavanon,

übergeführt. Aus Benzol umkrystallisiert, fast farblose Nadeln. Schmelzp 175 bis 176°.

Löst man den Isonitrosokörper in Eisessig auf, setzt 10 proz. Schwefelsäure hinzu und kocht, so scheidet sich das 3-Äthoxy-3′,4′-dimethoxyflavonol,

in hellgelben Krystallen (Schmelzp 193 bis 194°) aus.

Dieses ist in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Erwärmen entsteht ein gelb gefärbtes, schwer lösliches Natriumsalz. Es färbt Tonerdebeizen in hellgelben Färbungen an.

Acetyl-3-äthoxy-3′,4′-dimethoxyflavonol, weiße Nadeln Schmelzp. 162 bis 163°.

Das 3-Äthoxy-3′,4′-dimethoxyflavonol geht durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure in 3,3′,4′-Trioxyflavonol über,

Der nach dem Eingießen in Natriumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und die eingeengte alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt. Es schieden sich blaßgelbe Nädelchen aus, die bei 330° unter Zersetzung schmolzen.

Die Eigenschaften des 3, 3′, 4′-Trioxyflavonols stimmen bis auf den Schmelzpunkt mit denjenigen überein, welche J Schmid[1]) für das natürliche Fisetin angegeben hat. Schmid stellte fest, daß es bei 110° sein Krystallwasser verliert, daß es bei 270° sich zu bräunen anfängt und bei 360° noch nicht geschmolzen ist.

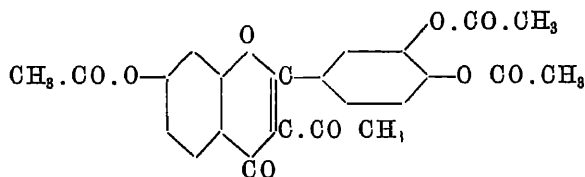
Ein Vergleich mit dem Originalpräparat Schmids bewies die völlige Identität beider Präparate, des synthetischen und des natürlichen. Beide schmolzen bei 330°. Die Schmelzpunktsdifferenz rührt davon her, daß Schmid seine Substanz zu langsam erhitzte.

Fisetinkryställchen färben sich beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure orange, die Schwefelsäurelösung erscheint gelb gefärbt und zeigt eine schwache, grünliche Fluorescenz.

Fisetin krystallisiert aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser

Der Körper färbt die Tonerdebeize anders an als Luteolin, Rhamnetin und Morin. Man kann allerdings ein reines Gelb bei kurzem Ausfärben erhalten, bei längerem jedoch werden orangegelbe Töne erzielt

Tetraacetylfisetin,

O.CO.CH3
O
CH3.CO.O— C— —O CO.CH3
C.CO CH3
CO

entsteht durch kurzes Kochen von Fisetin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Sehr schwer löslich in Alkohol. Weiße Nädelchen vom Schmelzp. 200 bis 201° (Schmid: 200 bis 201°, Herzig 196 bis 199°)

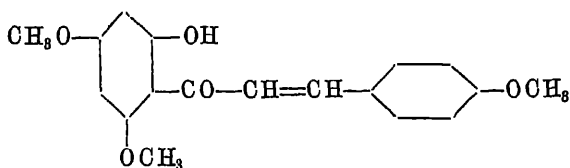
Ein Gemisch mit einem Schmidschen Präparate schmolz scharf bei 200 bis 201°.

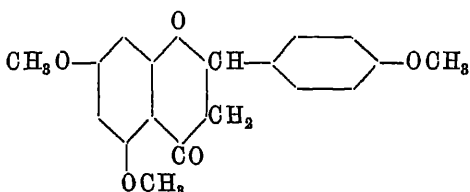
## Synthese des Kämpherols[2]).

Das Kämpherol ist im Jahre 1896 von Gordin und v. Kostanecki[3]) durch Kochen des Kämpherids mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden Die dem Kämpherol bzw. dem Kämpherid zuerteilten Formeln[4]) werden durch die Synthese des Kämpherols bestätigt

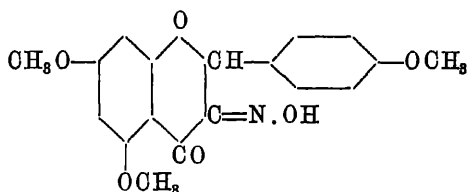
Als Ausgangsmaterial diente das von v Kostanecki und Tambor[5]) dargestellte 2′-Oxy-4′, 6′, 4-trimethoxychalkon

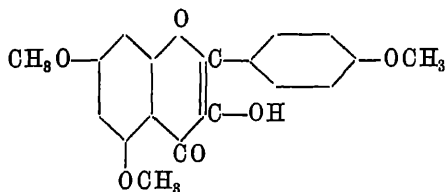
[1]) Ber d. deutsch chem Ges 19, 1734 u Bd. I, S 50. — [2]) v. Kostanecki, Lampe und Tambor, ibid 37, 2096 (1904). — [3]) Ibid 37, 3723, Gordin, Diss., Bern 1897. — [4]) v. Kostanecki und Tambor, Ber d. deutsch. chem. Ges. 28, 2302 (1895), Herstein und v Kostanecki, ibid. 32, 318 (1899) — [5]) Ibid. 37, 792 (1904)

```
CH3O—/\—OH
    |  |
    |  |—CO—CH=CH—<    >—OCH3
     \/
     |
    OCH3
```

Eine Lösung dieses Körpers, in Alkohol mit 10 proz. Schwefelsäure 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, verwandelt sich unter Ringschluß in 1, 3, 4′-Trimethoxyflavanon,

```
              O
CH3O—/\/\CH—<    >—OCH3
    |  |  |
    |  |  |CH2
     \/ \/
     |  CO
    OCH3
```

weiße, zusammengewachsene Säulen vom Schmelzp. 125° (aus Alkohol).

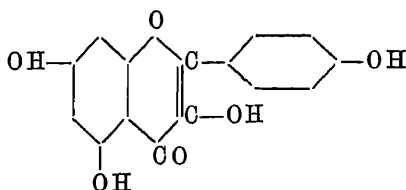
Dieses Flavanon geht, in siedender, alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure versetzt, in das Isonitroso-1, 3, 4′-Trimethoxyflavanon über. Blaßgelbe Nadeln aus Alkohol, sie schmelzen bei 189 bis 190° unter Zersetzung.

```
              O
CH3O—/\/\CH—<    >—OCH3
    |  |  |
    |  |  |C=N.OH
     \/ \/
     |  CO
    OCH3
```

In Eisessiglösung mit 10 proz. Schwefelsäure gekocht, geht die Isonitroverbindung in das 1, 3, 4′-Trimethoxyflavonol über

```
              O
CH3O—/\/\C—<    >—OCH3
    |  |  ||
    |  |  ||C—OH
     \/ \/
     |  CO
    OCH3
```

blaßgelbe, voluminöse, zu Rosetten gruppierte Nadeln, welche beim Trocknen bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren. Sie schmelzen bei 151 bis 152°. In kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, geben sie damit beim Erwärmen ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz

Acetyl-1,3,4′-Trimethoxyflavonol, $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_3(O\ COCH_3)$, weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp 190 bis 191°.

Durch längeres Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das Trimethoxyflavonol vollständig entmethylieren. Über die Acetylverbindung ereinigt, erhält man das 1,3,4'-Trioxyflavonol,

```
                    O
OH—/\ /\C—/‾‾‾‾\—OH
   |  |  ||  \____/
   |  |  |C—OH
    \/ \/
    |   CO
    OH
```

n völliger Reinheit vom Schmelzp. 275°, es erwies sich als völlig identisch mit em natürlichen Kampherol Gordin und v. Kostanecki haben für das etztere den Schmelzpunkt 271° angegeben

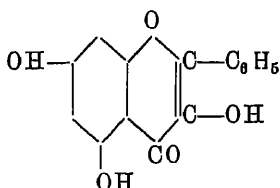
Auch das acetylierte Derivat war identisch mit Tetraacetylkämpherol Bd. I, S. 82). Schmelzp. 181°.

## Synthese des Galangins [1]).

Das Galangin wurde von Jahns [2]) bei seinen Untersuchungen über die rystallisierteren Bestandteile der Galangawurzel entdeckt. Jahns hatte festestellt.

1. daß das Galangin die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ besitzt,
2. daß es drei Hydroxylgruppen enthält,
3. daß es in der Kalischmelze Benzoesäure, Oxalsäure und einen phenolartigen Körper lieferte, der mit Eisenchloridlösung eine schmutzig violette Färbung gab

Wegen seiner großen Ähnlichkeit mit Chrysin einerseits, mit Kämpherol andererseits, und unter der Annahme, daß Jahns phenolartiger Körper Phloroglucin sei, haben Herstein und v Kostanecki [3]) das Galangin als 1,3-Dioxyflavonol,

```
                    O
OH—/\ /\C—C6H5
   |  |  ||
   |  |  |C—OH
    \/ \/
    |   CO
    OH
```

angesprochen.

Durch die Synthese wurde diese Annahme als richtig erwiesen.

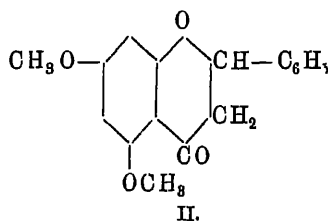
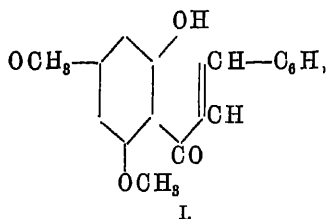
Es wurde derselbe Weg beschritten wie derjenige, der zum Fisetin, Quercetin und Kämpherol geführt hatte

2'-Oxy-4'-6'-dimethoxychalkon [4]) (I) wurde zum entsprechenden Flavanon (II) kondensiert, letzteres in die Isonitrosoverbindung, sodann

[1]) v Kostanecki, Lampe und Tambor, Ber d deutsch chem Ges 37, 2803 1904). — [2]) Ibid 14, 2305, 2807 (1881), Arch d. Pharm 1882, S. 16. — [3]) Ber. d deutsch. chem. Ges 32, 318 (1899). — [4]) v Kostanecki u Tambor, ibid. 32, 2260.

in der üblichen Weise zum 1,3-Dimethoxyflavonol gespalten und schließl in das Dioxyflavonol übergeführt.

OH — $OCH_3$ — CH—$C_6H_5$ — CH — CO — $OCH_3$ — I.

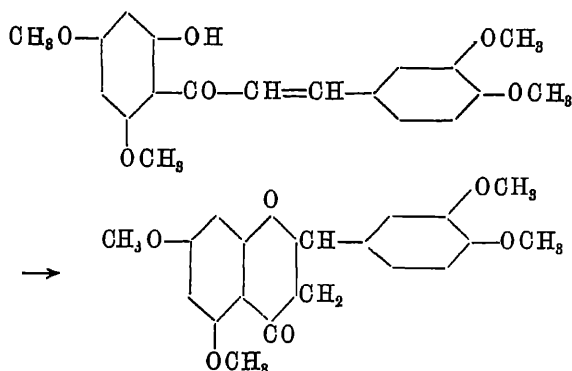
O — $CH_3O$ — CH—$C_6H_5$ — $CH_2$ — CO — $OCH_3$ — II.

Das so gewonnene 1,3-Dioxyflavonol kristallisiert aus verdünntem Alkoh in gelblichweißen Nadeln, welche wie das Galangin 1 Mol. Krystallwass enthalten. Es schmilzt bei 217 bis 218° (Jahns 214 bis 215° [Bd. I, S 82 Testoni[1]) 219 bis 221°).

Auch die Schmelzpunkte der Acetylverbindung des natürlichen Galangi und des 1,3-Dioxyflavonols stimmten überein (140 bis 142°).

## Synthese des Quercetins[2]).

2'-Oxy-4',6',3,4-tetramethoxychalkon[3]) wird in alkoholisch Lösung mit verdünnter Salzsäure 24 Stunden erhitzt. Hierbei entste 1,3,3',4-Tetramethoxyflavanon,

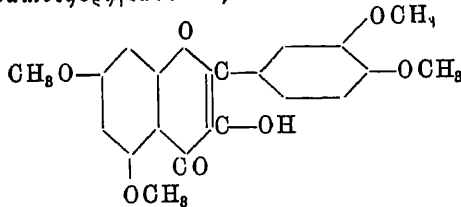
$CH_3O$ — OH — CO—CH=CH— — $OCH_3$ — $OCH_3$ — $OCH_3$

→ O — $CH_3O$ — CH— — $OCH_3$ — $OCH_3$ — $CH_2$ — CO — $OCH_3$

Dieses, von unangegriffenem Chalkon getrennt, bildet, aus Schwefelkohlen stoff umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160°.

Wird das Flavanon in siedender, alkoholischer Lösung mit Amylnitrit un starker Salzsäure versetzt, so bildet sich das Isonitroso-1,3,3',4'-tetra methoxyflavanon, das durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mi Essigsäure gereinigt wurde. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt es bei 183 (unter Zersetzung)

[1]) Gazz chim ital 30, II, 327 (1900) — [2]) v Kostanecki, Lampe und Tambor, Ber d deutsch. chem Ges. 37, 1402 (1904) — [3]) v Kostanecki und Tambor, ibid 37, 793

Löst man das Isonitrosoflavanon in Eisessig auf, setzt 10proz Schwefelsäure zu und kocht einige Zeit, so entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin 1,3,3′,4′-Tetramethoxyflavonol,

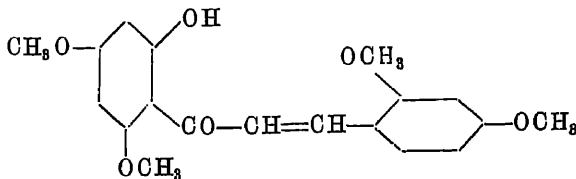
```
                      O               OCH3
                                     /
CH3O—/\    /\    /C—/‾‾‾‾‾\—OCH3
     |  |  |  ||    \_____/
     |  |  |  ||C—OH
      \/    \/
      |     CO
     OCH3
```

Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 198° Durch anhaltendes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wird das Flavonol entmethyliert und geht über in 1,3,3′,4′-Tetraoxyflavonol, welches alle Eigenschaften des natürlichen Quercetins besitzt.

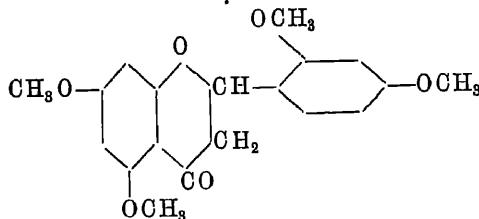
Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurze Zeit gekocht, entsteht aus ihm Pentacetylquercetin, das völlig mit dem aus dem Naturprodukte dargestellten übereinstimmt (Schmelzp. 193 bis 194°.)

Durch kurzes Kochen der Acetylverbindung mit Jodwasserstoff entsteht chemisch reines Quercetin vom Schmelzp. 313 bis 314° (unter Zersetzung).

## Synthese des Morins.

Die Ausarbeitung der Synthese des Morins, des Farbstoffes des Gelbholzes, bot v. Kostanecki, Lampe und Tambor[1]) die größten Schwierigkeiten. Die Umwandlung des 2′-Oxy-4′,6′,2,4-tetramethoxychalkons,

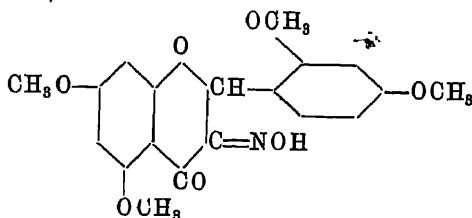
```
CH3O—/\  /OH
     |  |          OCH3
     |  |            \
      \/ \CO—CH=CH—/‾‾‾‾\—OCH3
      |             \____/
     OCH3
```

in das 1,3,2′,4′-Tetramethoxyflavanon,

```
                           OCH3
                      O      \
CH3O—/\    /\    /CH—/‾‾‾‾\—OCH3
     |  |  |  |     \____/
     |  |  |  |CH2
      \/    \/
      |     CO
     OCH3
```

geht durch Kochen der alkoholischen Chalkonlösung mit verdünnten Mineralsäuren nur langsam vor sich, wendet man dagegen stärkere Säuren an, so verschmiert der größte Teil der Substanz

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 625 (1906)

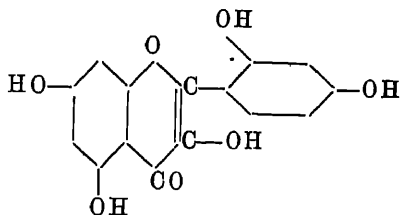
Kocht man 5 g Chalkon in einem Liter Alkohol mit 30 g Salzsäu
und 90 g Wasser während 24 Stunden, so wird nur ein geringer Teil de
Körpers in das entsprechende Flavanon verwandelt Die Hauptmenge bleil
unverändert. Aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff mehrere Male umkrystalli
siert, wird das 1, 3, 2′, 4′-Tetramethoxyflavanon rein erhalten. Es bilde
weiße Nadeln, Schmelzp. 167 bis 168°. (In alkoholischer Natronlauge mi
gelber Farbe löslich, konzentrierte Schwefelsäure löst gelb, die Kryställchen färbe
sich damit orange.)

Die Nitrosierung des 1, 3, 2′, 4′-Tetramethoxyflavanons geschah mi
Amylnitrit und Salzsäure in der üblichen Weise. Das durch Lösen in Natron
lauge von unangegriffenem Flavanon befreite α-Isonitroso-1, 3, 2′, 4′-Tetra
methoxyflavanon,

OCH₃ — O — CH — C=NOH — CO — OCH₃ — $CH_3O$ — $OCH_3$

krystallisiert aus Alkohol in blaßgelben Nadeln vom Schmelzp 199°

Löst man den Isonitrosokörper in Eisessig auf, setzt 10 proz Schwefelsäure
hinzu und kocht nur kurze Zeit (bei längerem Kochen bilden sich braune, unerquick-
liche Produkte), so erhält man auf Wasserzusatz eine stickstofffreie Substanz, die
nicht das erwartete 1, 3, 2′, 4′-Tetramethoxyflavonol darstellt, da sie beim
Erwärmen mit verdünnter Natronlauge kein schwer lösliches Natriumsalz gibt,
sondern mit schwach gelber Farbe leicht löslich ist. Der Analyse zufolge liegt
wohl ein Morintrimethyläther vor, bei der Behandlung mit verdünnter
Schwefelsäure hat schon partielle Entmethylierung stattgefunden.

Aus diesem Äther entsteht mit Jodwasserstoff 1, 3, 2′, 4′-Tetraoxy-
flavonol,

OH — O — HO — C — C—OH — CO — OH — OH

als hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches genau wie natürliches Morin bei
290° schmilzt Auch das Gemisch beider Präparate schmolz scharf.

Beide färben konzentrierte Schwefelsäure gleich (schwach gelb, bläulich-
grüne Fluorescenz) und färben die Scheurerschen Beizen genau in derselben
Weise an

## VII. Farbstoffe, die sich vom „Chalkon" ableiten.

### Der Farbstoff der Blüten von Butea frondosa.

Butea frondosa, „Dhak" oder „Pulas" genannt, zur Familie der Leguminosen gehörig, ist ein schöner, 30 bis 40 Fuß hoher Baum, überall verbreitet in Indien und in Birma, in Nordwest-Himalaja geht er so weit als der Fluß Jhelum Die Blumen, welche getrocknet „tísú, késú kesuda oder palás-képpúl" heißen, sind schön orangefarbig, und gleichen, obwohl sie viel größer sind, sehr den Blüten des Heckensamens (Ulex europaeus). Die Eingeborenen sammeln die Blüten im März und April und benutzen sie für gelbe Färbungen, indem sie die Stoffe in heiße oder erkaltete Abkochungen der Blüten tauchen. Dauerhafte Färbungen werden indessen auf solche Weise nicht erhalten, da die Farbe sich abwaschen läßt; wird der Stoff dagegen erst mit Alaun oder Holzasche gebeizt, so bekommt man echte Farben. Von der Butea frondosa wird auch der sogenannte „Buteagummi" oder „bengalische Kino" gewonnen, der von den Eingeborenen zum Ledergerben benutzt wird

Die erste Untersuchung der Buteablüten wurde von Hummel und Cavallo[1]) ausgeführt. Diese Forscher fanden darin einen Körper, den sie Butein nannten und den sie für den Farbstoff hielten Später hat Hill[2]) aus den Blüten citronengelbe Krystalle erhalten, welche die Reaktionen des Fisetins gaben. Doch erst die genauen Untersuchungen von A G Perkin und J. J Hummel[3]) brachten volle Klarheit über den Farbstoff der Butea frondosa

#### Butin.

Ein Kilo Buteablüten wird sechs Stunden lang mit kochendem Wasser behandelt, nach Zugabe von 50 ccm Schwefelsäure (zur Zersetzung der Glykoside) wird noch eine Stunde gekocht. Von einem geringen, schmierigen Niederschlage wird heiß filtriert, beim Stehen über Nacht scheidet sich etwas teerige Substanz ab, von der wieder filtriert wird, das Filtrat wird drei Stunden auf dem Wasserbade eingedunstet. Von einer neuerdings ausgeschiedenen klebrigen, schwarzen Masse wird abfiltriert, nach einigen Tagen scheiden sich dann beim Stehen Krystalle von Butin ab, im Durchschnitt in einer Ausbeute von 2 Proz Zur Reinigung wird das Produkt in wenig Alkohol aufgenommen, mit Äther vermischt, mit heißem Wasser zur Entfernung teeriger Substanzen gewaschen, nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand in heißem Alkohol gelöst und die Lösung mit ganz wenig heißem Wasser versetzt, beim Abkühlen scheiden sich die Krystalle aus Diese Methode wird wiederholt, bis der Körper rein ist

Das Butin (dieser Name wird gewählt, weil der Körper noch nicht der eigentliche Farbstoff ist) krystallisiert in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 226° Das lufttrockene Produkt enthält gewöhnlich $^1/_2\,H_2O$,

[1]) Hummel u. Cavallo, Proc chem. soc 10, 11 (1894). — [2]) Hill, ibid 19, 133 (1903) — [3]) A G. Perkin u Hummel, Journ. chem soc 85, 1459 (1904)

das Krystallwasser entweicht bei 160° Krystallisiert man aber Butin aus heißem Wasser um, so bekommt man hellgelbe Blättchen, welche 2 Mol. $H_2O$ enthalten, manchmal auch nur 1 Mol.

Butin hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_5$. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Essigsäure und unlöslich in Benzol. Mit alkoholischem Bleiacetat entsteht ein blaßgelber Niederschlag, mit Eisenchlorid eine tief grüne Färbung Mit Mineralsäuren und Kaliumacetat bildet es keine Salze. Butin enthält keine Methoxylgruppen.

Triacetylbutin, $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)_3$. Entsteht durch Behandeln mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 123 bis 125°, leicht löslich in Alkohol.

Benzoylbutin, $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)_3$. Wird wie das Acetylderivat mit Benzoylchlorid und Pyridin erhalten Farblose, wenig in Alkohol lösliche Nadeln, sie schmelzen bei 155 bis 157°.

Wird Butin mit Kali geschmolzen, so werden Protocatechusäure und Resorcin gebildet

Butintrimethyläther, $C_{15}H_9O_2(O\ CH_3)_3$ Wird Butin bei Gegenwart von Kali mit Jodmethyl behandelt, so entstehen zwei Methylderivate, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol voneinander unterscheiden. Das leichter lösliche, farblose Nadeln bildende, ist der Trimethyläther des Butins vom Schmelzp 119 bis 121°, der schwerer lösliche Körper ist der Trimethyläther des Buteins, der seine Bildung der Einwirkung des Kaliumhydroxydes verdankt (siehe Butein).

## Butein.

Kocht man Butin einige Zeit mit Kalilauge und säuert dann an, so fällt sogleich ein schöner, orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag aus, man filtriert rasch und wäscht mit Wasser nach. Im Filtrate befindet sich noch Butin, indem man aber aufs Neue alkalisch macht und kocht, kann eine weitere Quantität des neuen Körpers erhalten werden.

Diese Substanz ist der eigentliche Farbstoff der Buteablüten, das Butein. Es bildet glänzende, orangerote Nadeln, deren Schmelzp bei 213 bis 215° liegt, hat man aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, so besitzt der Körper 1 Mol. Krystallwasser.

Butein hat die Formel $C_{15}H_{12}O_5$, es ist also dem Butin isomer Der Farbstoff ist leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther und viel weniger in heißem Wasser löslich, als Butin. Seine Lösungen in Alkalien haben eine tief orangerote Farbe, desgleichen die Lösung in heißem alkoholischen Kaliumacetat, doch entsteht mit letzterem kein unlösliches Monokaliumsalz. Alkoholisches Bleiacetat gibt einen tief roten Niederschlag, Eisenchlorid eine olivbraune Färbung.

Versetzt man eine dünne Paste von Butein mit Eisessig mit einigen Tropfen kalter konzentrierter Schwefelsäure, so bilden sich nach einigen Minuten dunkelrote Nadeln mit stahlblauem Reflex. Dieser Körper, der zweifellos die Schwefelsäureverbindung des Buteins ist, kann nicht isoliert werden, da er sich beim Waschen mit Eisessig in die Komponenten zersetzt Kocht man ihn in Eisessiglösung mit Schwefelsäure, so erhält man grünliche Krystalle, aus

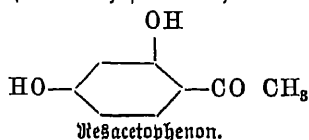
em Filtrat davon fällt Wasser ein braunes, mit blauvioletter Farbe in Alkalien ösliches Produkt, das gebeizten Kattun ähnlich wie Anthragallol anfärbt.

Trimethylbuteïn, $C_{15}H_9O_2(O.CH_3)_3$. Dieser Körper bildet sich, ie oben gezeigt, bei der Methylierung von Butin, er kann auch direkt durch Methylieren von Buteïn erhalten werden, doch entsteht dann immer daneben was Butinäther. Er bildet glitzernde gelbe Blättchen vom Schmelzp. 156 is 158°. Kocht man Butintrimethyläther mit alkoholischer Kalilauge, so geht · in Buteïnäther über.

Kalischmelze des Buteïns. Wird Buteïn bei 200 bis 220° der Kalischmelze unterworfen, so entstehen Resorcin und Protocatechusäure. Kocht man dagegen mit 50proz. Kalilauge, bis die Flüssigkeit braun geworden t, so erhält man neben Protocatechusäure noch Resacetophenon

OH

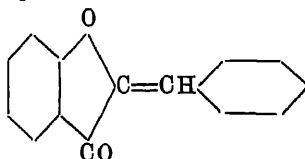
HO— —CO CH₃

Resacetophenon.

## Konstitution und Synthese des Buteïns und des Butins.

In seinen Färbeeigenschaften (siehe unten) gleicht das Buteïn sehr den Derivaten des Phenylketocumarans, wie sie von Friedländer und Rudt[1]) argestellt worden sind, z B ·

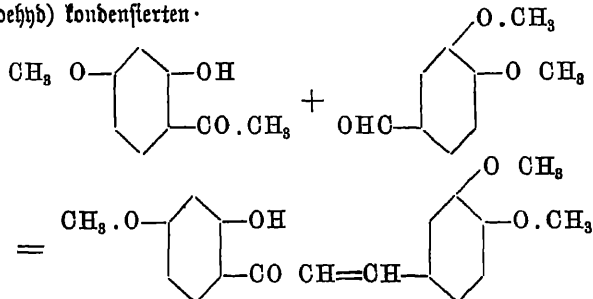
O

C=CH

CO

Doch war eine solche Formel aus verschiedenen Gründen abzulehnen. Die wahrscheinlichste Annahme war, daß Buteïn ein Kondensationsprodukt von Resacetophenon mit Protocatechualdehyd ist

Diese Annahme war tatsächlich richtig, denn es gelang Perkin und Hummel ie Synthese des Buteïntrimethyläthers, indem sie Monomethylresacetophenon ei Gegenwart von alkoholischem Kali mit Dimethylprotocatechualdehyd (Veatrumaldehyd) kondensierten ·

$CH_3O$—OH, —$CO.CH_3$ + OHC—, —$O CH_3$, $O.CH_3$

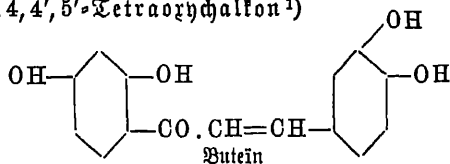
= $CH_3.O$—OH, —$CO CH{=}CH$—, —$O.CH_3$, $O CH_3$

[1]) Friedländer u. Rudt, Ber. d. deutsch. chem. Ges 29, 879 (1896)

Der auf solche Weise erhaltene Körper war vollkommen identisch mit dem Trimethylbutein. Butein ist also 2,4,4′,5′-Tetraoxybenzylidenaceto phenon oder 2,4,4′,5′-Tetraoxychalkon[1])

OH

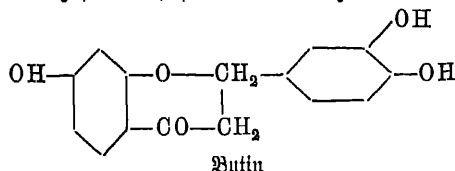
OH— —OH —OH

—CO.CH=CH—

Butein

Was nun die Konstitution des Butins betrifft, so muß dieses noch di beiden Hydroxylgruppen des Catechinrestes intakt haben, da es mit Bleiaceta einen Niederschlag gibt, es war darum anzunehmen, daß die eine der Hydroxyl gruppen des Resorcinrestes zur Bildung eines Ringes verwendet worden ist Ferner kann das Butin keine Doppelbindung mehr enthalten, da es farblos ist Faßt man dies alles zusammen, so kommt man zu einer Flavanonformel

OH

OH— —O—CH$_2$— —OH

—CO—CH$_2$

Butin

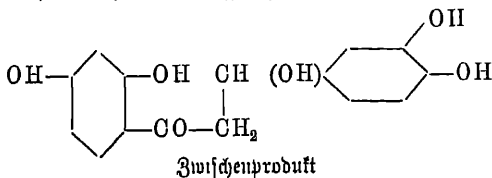
Wie Kostanecki[2]) mit zahlreichen Mitarbeitern gezeigt hat, lassen sich Chalkone durch Kochen mit verdünnten Säuren in Flavanone überführen Da nun Buteintrimethyläther beim Kochen mit Schwefelsäure in Butintrimethyl äther übergeführt wird, und da ferner auch Butein selbst, durch Kochen mi Schwefelsäure in alkoholischer Lösung, leicht in Butin umgewandelt wird, welche Butin beim Kochen mit Kalilauge wieder Butein liefert, so liegt im Butein unzweifelhaft das oben erwähnte 3, 4′, 5′-Trioxyflavanon vor Bei den beiden entgegengesetzt verlaufenden Umlagerungen ist ein Zwischenprodukt anzu nehmen, das durch Verlust von Wasser sowohl in Butin als in Butein über gehen kann

OH

OH— —OH CH (OH) —OH

—CO—CH$_2$

Zwischenprodukt

---

[1]) Die Stammsubstanz, das „Chalkon“, ist nach v Kostanecki das Benzal acetophenon, $C_6H_5$ CO CH=CH $C_6H_5$, aus welchem, durch Eintritt auxochrome Hydroxylgruppen, Farbstoffe entstehen können Was die Bezifferung der Chalkon betrifft, so wäre es das praktischste, die Zahlen für die Substituenten desjenige Kernes, der später den eigentlichen Flavonring bildet, ohne Striche, die Zahlen im zweiten (dem Aldehyd zugehörigen) mit Strichen zu schreiben Das wäre analog de Bezifferung der Flavone Doch verfuhr v Kostanecki in seinen ersten Veröffent lichungen über Chalkone gerade umgekehrt, und da die Berichte der Deutschen chemi schen Gesellschaft auch diese Schreibweise Kostaneckis angenommen haben, so muß e jetzt dabei bleiben (v. Kostanecki, Privatmitteilung) — [2]) v. Kostanecki, Ber. d deutsch chem Ges 37, 773, 779, 784 (1904)

### Färbeeigenschaften von Butin und Buteïn.

Obgleich Butin kein Farbstoff ist, färbt es gebeizte Zeuge doch genau so ı, wie das Buteın, es geht daraus hervor, daß Butin durch die Beizen in ıutein verwandelt wird.

| Chrombeize | Tonerde | Zinn | Eisen |
|---|---|---|---|
| Rötliches Braun | Ziegelrot | Reines Gelb | Bräunliches Schwarz |

### Die färbenden Eigenschaften der Buteablüten.

Da der Farbstoff in der Pflanze als Glykosid vorhanden ist, so färben die lüten gebeizten Kattun gar nicht und Wolle, im sauren Bade, nur schwach. Zird aber, durch vorhergehendes Kochen mit verdünnter Salzsäure, das Glyko- ) gespalten, so erhält man einen kräftigen Farbstoff. Auf gebeizter Wolle erden folgende Töne erhalten

| Chrom | Tonerde | Zinn | Eisen |
|---|---|---|---|
| Tiefes Terrakotta | Schönes Orange | Schönes Gelb | Bräunliches Oliv |

ɪer Farbstoff gibt auf Chrombeize ein kräftiges Rot, doch sind leider diese Fär- ıngen sehr lichtunecht.

## VIII. Abkömmlinge des Cumarans.

### Catechu.

Catechin, der wichtigste Bestandteil des Catechu (Bd I, S. 298), ist ɪuerdings Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden.

Clauser[1]) empfiehlt zur Darstellung des Catechins folgendes Verfahren. 100 g pulverisierte Würfelcatechu werden, mit 100 g ausgeglühtem ıuarzsand gemischt, im Soxhletapparat mit Äther völlig extrahiert. Am Aus- ɪeiben der Eisenchloridreaktion wird dieser Punkt erkannt. Das Vermischen it Sand verhindert das Zusammenbacken des verschmierenden Extraktionsgutes. ɪas Ausziehen erfordert 15 bis 18 Stunden. Der Äther wird sodann ver- ımpft und der sirupöse Rückstand mit wenig Wasser verrührt. Hierdurch geht ın den kristallisierten Zustand über. Nach dem Absaugen und Trocknen nterbleiben 33 g Rohcatechin. Zwecks Reinigung löst man 50 g Rohcatechin 200 ccm siedendem Wasser, filtriert und läßt erkalten, wobei Catechin sofort ɪskrystallisiert Auf dem Filter hinterbleibt ein gelbgrüner, in Wasser unlös- ɪher, in Essigester sehr leicht löslicher Körper, der nach Angaben Ettis[2]) vor- ɪhmlich aus Quercetin besteht.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, zuletzt in Gegenwart ın Tierkohle, erhält man das Catechin in reiner Form, aus 100 g Catechu 9 bis 20 g

[1]) Ber. d deutsch. chem Ges. 36, 102 (1903) — [2]) Etti, Ann. d. Chem. ʒ6, 327.

Der Schmelzpunkt dieses lediglich durch längeres Liegen an der Luft getrockneten Catechins liegt bei 96°.

In der Literatur findet man die größten Widersprüche bezüglich des Krystallwassergehaltes des Catechins. Clauser glaubt im Catechin zwei Gruppen von Krystallwasser annehmen zu müssen, weil der größte Teil (3 aq) bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure abgegeben wird, der Rest aber erst bei 100° entweicht (1 aq). Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Produktes liegt bei 176°, das wasserfreie schmilzt bei 210°.

A G. Perkin und E Yoshitake[1]) befolgen bei ihren Untersuchungen über Acacia- und Gambircatechu eine andere Darstellungsweise des Catechins

Sie benutzten Würfelcatechu, der, fein gepulvert, mit dem zehnfachen Gewichte Essigäthers ausgekocht wurde (Vgl Liebermann u. Tauchert, Bd. I, S. 301.) Das Extrakt dampfte man ein, löste den Rückstand in der zehnfachen Menge kochenden Wassers, filtrierte und wusch die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Wasser.

Nun wurde wieder in Wasser gelöst, mit Bleiacetat tropfenweise versetzt, bis kein gefärbter Niederschlag sich mehr bildete und das Filtrat fast farblos ablief. Letzteres wurde heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt, aus dem Filtrate vom Schwefelblei fielen Krystalle aus. Nach diesem Verfahren, das auf Berzelius[2]) zurückgeht, werden in guter Ausbeute fast farblose Krystalle erhalten.

Zur weiteren Reinigung wird zuerst aus 25 proz. Alkohol umkrystallisiert, dann wird in 10 Tln kochendem Essigester aufgenommen, die Lösung mit 6 Tln kochenden Benzols versetzt, mit Tierkohle behandelt und rasch filtriert. Die nach dem Erkalten gewonnenen farblosen glänzenden Nadeln wäscht man mit Benzol. Nach dem Trocknen bei 100° sintern sie bei 140° und schmelzen bei 175 bis 177° Verschiedene fraktionierte Krystallisationen ließen keine Substanz von anderem Schmelzpunkt entstehen.

Das bei 100° getrocknete Produkt besaß die Formel $C_{15}H_{14}O_6$, während das lufttrockene Präparat 4 Mol. Krystallwasser enthält Zu denselben Formeln gelangten ebenfalls v. Kostanecki und Tambor[3]) Die Angaben von Clauser[4]), daß das über Schwefelsäure getrocknete Produkt, welches dabei $3\,H_2O$ verlor, bei 176°, das bei 100° getrocknete aber bei 210° schmilzt, stehen demnach im Widerspruch zu den sehr genauen Versuchen von Perkin und Yoshitake.

Ettis Befund (Bd I, S. 304), daß Catechin beim Erhitzen über 100° Konstitutionswasser verliere, ist ebenfalls unrichtig

Das von Perkin und Yoshitake dargestellte Catechin besitzt folgende Eigenschaften

Löslichkeit Leicht löslich in Alkohol, Essigester (lufttrocken), weniger in Äther, wenig in kaltem Wasser. Unlöslich in diesen Flüssigkeiten, wenn bei 100° getrocknet

---

[1]) A G Perkin u E Yoshitake, Journ chem soc 81, 1160 (1902) — [2]) Berzelius' Jahresbericht 14, 235 (1837) — [3]) Ber d deutsch chem. Ges 35, 1867 (1902) — [4]) Clauser, l c

Mit Bleiacetatlösung: Farbloser Niederschlag.

Mit Eisenchloridlösung. Grüne Färbung.

Mit Eisenchlorid und Natriumacetat Tiefes Violett.

Mit Fichtenholzspan und HCl Phloroglucinreaktion. Kochende verdünnte Salzsäure: Braune Produkte. Mit Kaliumacetat oder Mineralsäuren: Keine schwer löslichen Salze. Catechin enthält keine Methoxylgruppe.

Was die färbenden Eigenschaften der Catechine betrifft, so sind diese Körper an und für sich kaum als Farbstoffe zu bezeichnen, sie werden es erst durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, durch welche sie in braune Produkte (die sogenannte Rubin- und Japonsäure) verwandelt werden.

Auf gebeizter Wolle erhält man mit Catechin ohne Oxydation folgende Färbungen Chrombeize blasses Olive, Tonerde: blasse Lederfarbe, Eisen: blasses, stumpfes Schwarz.

Ein Pentabenzoylderivat, $C_{15}H_9O_6(C_7H_5O)_5$, wurde von A. G. Perkin und Yoshitake[1]) erhalten. Diese Forscher fügten zu einer Lösung von 2 g Catechin in 20 g Pyridin allmählich 23 g Benzoylchlorid. Das Produkt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, wurde zuerst aus Methylalkohol, dann aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisiert.

Schwammige Masse farbloser Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 153°. Leicht in Aceton, schwer in kaltem Alkohol löslich

Tetrabenzoylcatechin, $C_{15}H_{10}O_6(C_7H_5O)_4$. Verwendet man bei der Benzoylierung weniger Benzoylchlorid, so entsteht die Tetrabenzoylverbindung, farblose Prismen, Schmelzp. 171 bis 172°. Leicht in Aceton, schwer in Alkohol löslich

Catechinbleiacetat, $C_{15}H_{14}O_6Pb(C_2H_3O_2)_2$. Versetzt man eine heiße wässerige Lösung von Catechin mit Bleiacetat und etwas Essigsäure, so fällt Catechin und Catechinbleiacetat aus, letzteres ist in heißem Wasser unlöslich. Es bildet kleine, glänzende, farblose Nadeln.

Disazobenzolderivat (A. G. Perkin und Yoshitake), $C_{15}H_{12}O_6(N_2.C_6H_5)_2$. Zu einer eisgekühlten wässerigen Lösung von Catechin und Natriumacetat wird Diazoniumsulfatlösung gefügt, solange ein Niederschlag entsteht. Durch Auskochen mit Alkohol wurde dem getrockneten Präparat etwas Harz entzogen, dann wird in kochendem Nitrobenzol gelöst unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und von $^1/_4$ Volumen kochenden Alkohols

Lachsfarbene Nadeln, sie sintern bei 185° und schmelzen bei 193 bis 195°; fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe.

Vor langer Zeit hat Etti (Bd. I, S. 306) ein Azobenzolderivat des Catechins beschrieben, da aber die Eigenschaften dieses Körpers von denen des oben beschriebenen etwas abwichen, haben Perkin und Yoshitake die Versuche von Etti wiederholt und das Produkt sorgfältig gereinigt, es besaß dann ganz dieselben Eigenschaften wie ihre Verbindung.

Acetyldisazobenzolcatechin, $C_{15}H_9O_6(N_2C_6H_5)_2(C_2H_3O)_3$. Wurde erhalten durch fünfstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachherige

[1]) Perkin u Yoshitake, l c

Ausfällung mit Alkohol. Der Körper bildet glänzende orangerote Nadeln vo Schmelzpunkt 253 bis 255°. Leicht in Benzol, gar nicht in Alkohol löslic

v. Kostanecki und Tambor[1]) wiederholen die Darstellung des Acety catechins nach Liebermann und Tauchert[2]), bestätigen die Schmelzpunkt-angabe von 129 bis 131°, sehen in ihm jedoch nicht ein Diacetyl-, sondern ei Pentacetylcatechin. Da eine Elementaranalyse wegen des zu geringe prozentualen Zahlenunterschiedes keinen Schluß auf die Konstitution des Acety derivats zu geben vermag, so wurde die Molekulargröße und Acetylzahl b stimmt[3]). Aus diesen Bestimmungen ergab sich, daß das Acetylcatechin ei Pentacetylderivat ist.

Auch Clauser[4]) bestimmte die Acetylzahl, nachdem er erkannt hatte, da die Elementaranalyse keine genügenden Anhaltspunkte zu geben vermag D anderen gebräuchlichen Behelfe, wie Acetylierung mit Chloracetylchlorid oder Chlo essigsäureanhydrid, versagten infolge der leichten Zersetzlichkeit des Catechin

Ein großer Fortschritt in der Erkenntnis des Catechins wurde durch d von v. Kostanecki und Tambor[5]) ausgeführte Methylierung erzielt M Dimethylsulfat und Alkali wurde ein Tetramethyläther erhalten, der i schönen weißen Nadeln vom Schmelzp. 142 bis 143° kristallisiert In rein konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und grünlicher Fluores cenz. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läßt sich aus ihm ein Mono acetyltetramethylcatechin vom Schmelzp. 92 bis 93° darstellen. Au dem Tetramethyläther wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat ein Catechin pentamethyläther erhalten, der bei weiteren Acetylierungsversuchen unver ändert blieb Das Catechin enthält demnach fünf Hydroxyle, von denen vi leicht methylierbar sind Daher kann die Formel bereits zergliedert werden z $C_{15}H_9O(OH)_5$.

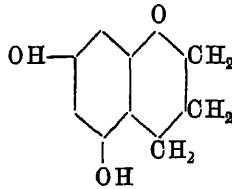
Durch Bromieren[6]) in Chloroform- oder Eisessiglösung, am besten in Sonnenlichte, wurde ein Monobromderivat vom Schmelzp 173 bis 174° erhalten welches bei der Oxydation mit warmer Kaliumpermanganatlösung Veratrumsäure aber keine Bromveratrumsäure liefert Da andererseits das Catechin in de Kalischmelze Phloroglucin und Brenzcatechin gibt, so folgt hierdurch, daß da Brom in den Phloroglucinkern eingetreten ist. Durch Oxydation des Catechin tetramethyläthers mit kalter Chromsäurelösung unter Verwendung desselbe Verfahrens, das vom Brasilintrimethyläther zu Trimethylbrasilon führte, e hielten v Kostanecki und Tambor einen in schönen orangegefärbten Nadel kristallisierenden Körper vom Schmelzp 210°, der in reiner konzentriert Schwefelsäure im ersten Augenblicke mit violetter, rasch in Schmutzigrot um schlagender Farbe aufgenommen wurde Dieses Oxydationsprodukt, das ein Methylgruppe und ein Wasserstoffatom weniger enthält als der Catechintetr methyläther, hat chinonartigen Charakter Die Autoren nannten es Cat chontrimethyläther. Bei diesem Oxydationsvorgange bleibt der Brenzcat

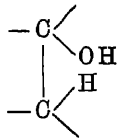
---

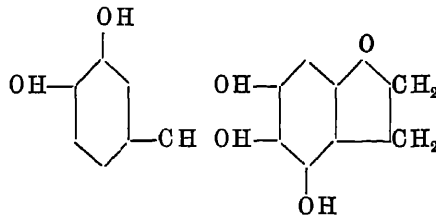
[1]) l c — [2]) Ber d deutsch chem Ges 13, 695 (1880) — [3]) Karnows u Tambor, ibid 35, 2408 (1902) — [4]) l c — [5]) l c — [6]) v. Kostane u Lampe, Ber d deutsch chem. Ges 39, 4007 (1906)

chinrest völlig unverändert, denn bei der Oxydation des Trimethylcatechons mit kalter Kaliumpermanganatlösung wurde mit guter Ausbeute Veratrumsäure gebildet.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß das Catechin neben dem reinen Brenzcatechinrest ein substituiertes Phloroglucinmolekül enthält. Diese Seitenkette kann nur dem Chroman- oder Cumarantypus angehören. Bei der Annahme eines Chromankernes

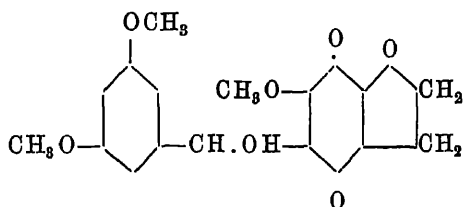
O
OH— $CH_2$
$CH_2$
$CH_2$
OH

müßte, da kein C-Atom mehr disponibel ist, der Brenzcatechinrest direkt am Phloroglucinrest hängen. Das ist jedoch ausgeschlossen, da bei der Kalischmelze nie ein Diphenylderivat erhalten wurde. Eine andere Möglichkeit, daß ver Brenzcatechinrest in den Chromankern eingreifen könnte, erscheint aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil das durch Dimethylsulfat schwer methylierbare Hydroxyl im $\gamma$-Pyrankern sich befinden und das Bestehen einer Atomgruppierung:

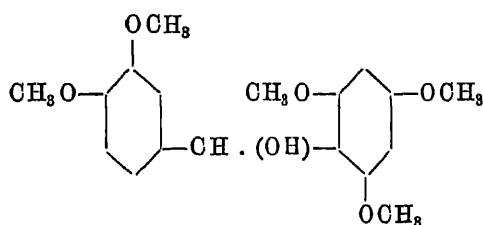
—C OH
H
—C

jerbeiführen müßte. Dieses würde der Anhydrisierung zu einem Chromenderivate interliegen. Eine solche konnte nicht verwirklicht werden. Von den Formeln nit einem Cumarankern ist die folgende die wahrscheinlichste für das Catechin:

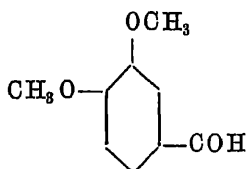
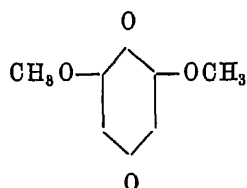
OH
O
OH— OH— $CH_2$
—CH OH— $CH_2$
OH

Der Brenzcatechinrest ist nicht in den Cumarankern getreten. Dies folgt us der Tatsache, daß trotz des energischsten Bromierens stets nur ein Monoromcatechintetramethyläther erhalten werden konnte. Es kann im Phloroglucinern daher nur eine Stellung frei und durch Brom substituierbar sein. Aus em Br-Catechintetramethyläther, in welchem alle H-Atome des Phloroglucinestes besetzt sind, bildet sich kein ähnliches Oxydationsprodukt.

Das Monoacetyltetramethylcatechin liefert dasselbe Oxydationsprodukt wie as unacetylierte, während Pentacetylcatechin von kalter Chromsäure nicht an-

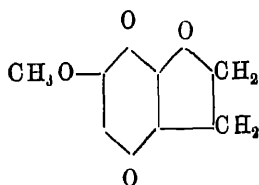
gegriffen wird. Die Konstitutionsformel des Catechontrimethyläthe
demnach

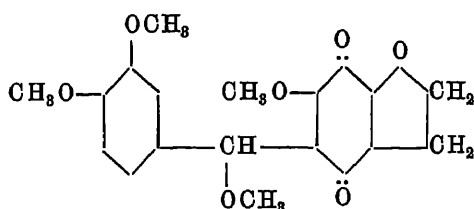
OCH₃ — O — O
$CH_3O$— —$CH_2$
$CH_3O$— —CH.OH— —$CH_2$
O

Trimethylcatechon ist kein o-Chinon, da es mit o-Diaminen zu k
Azin zusammentritt. Daß es ein p-Chinon ist, geht aus dem analogen
halten des Leukomaclurinpentamethyläthers hervor.

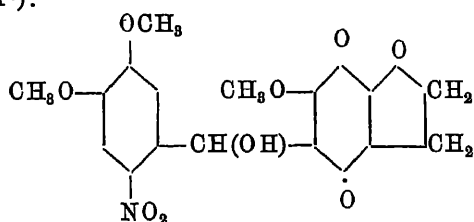
$OCH_3$
$CH_3O$— $CH_3O$— —$OCH_3$
—CH . (OH)—
$OCH_3$

Dieser zerfällt nämlich bei der Oxydation in Veratrumaldehyd und in
methoxybenzochinon.

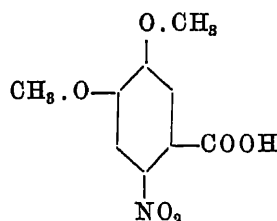
$OCH_3$ O
$CH_3O$— $CH_3O$— —$OCH_3$
—COH
O

Veratrumaldehyd Dimethoxybenzochinon.

Ein dem Trimethylcatechon ähnliches Zwischenprodukt konnte nicht er
werden, ebensowenig durch vorsichtige Oxydation des Catechontrimethyläthe
dem Dimethoxybenzochinon analoger Körper

O O
$CH_3O$— —$CH_2$
—$CH_2$
O

Ähnlich der Oxydation des Catechintetramethyläthers führt au
Oxydation des Catechinpentamethyläthers zu einem Catechontetram
äther

$OCH_3$   O   O
$CH_3O$—   $CH_3O$—   $CH_2$
—CH—   $CH_2$
$OCH_3$   O

Ein weiterer Beleg für die Richtigkeit der Trimethylcatechonformulierung liefert die Nitrierung dieses Körpers. Da sämtliche Wasserstoffatome im Phloroglucinkern besetzt sind, so mußte die Nitrogruppe in den Brenzcatechinkern eintreten. Auch wurde durch Oxydation des Nitrocatechontrimethyläthers (Schmelzp. 141°):

$OCH_3$   O   O
$CH_3O$—   $CH_3O$—   $CH_2$
—CH(OH)—   $CH_2$
$NO_2$   O

Nitroveratrumsäure

$O.CH_3$
$CH_3.O$—
—COOH
$NO_2$

erhalten.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde der Catechintetramethyläther in einen Körper übergeführt, der bei der Behandlung mit Dimethylsulfat einen krystallisierten Methyläther lieferte. Seine Analyse zeigte, daß bei der Reduktion zwei Wasserstoffatome hinzugetreten und ein Sauerstoffatom verloren gegangen war.

Der Cumarankern ist aufgespalten worden unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome, das alkoholische Hydroxyl des Catechintetramethyläthers wurde durch Wasserstoff ersetzt

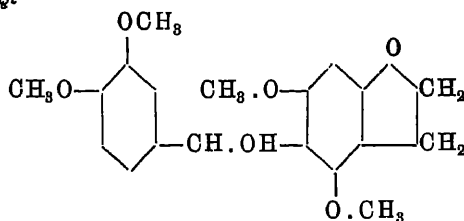
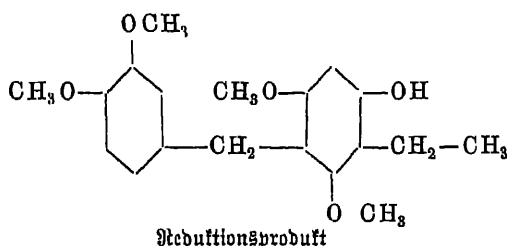
$OCH_3$   O
$CH_3O$—   $CH_3.O$—   $CH_2$
—CH.OH—   $CH_2$
$O.CH_3$

Catechintetramethyläther

$OCH_3$

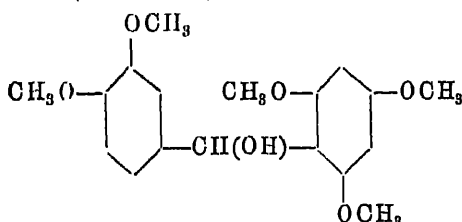
$CH_3O$— —$CH_2$— $CH_3O$— —$OH$

—$CH_2-CH_3$

$OCH_3$

Reduktionsprodukt

Der Methyläther des Reduktionsproduktes ist demnach das 2, 4, 6, 3', 4'-Pentamethoxy-5-äthyldiphenylmethan. In ganz analoger Weise wurde aus dem Leukomaclurinpentamethyläther

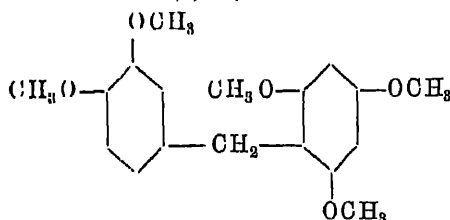
$OCH_3$

$CH_3O$— —$CH(OH)$— $CH_3O$— —$OCH_3$

$OCH_3$

ein pentamethoxyliertes Diphenylmethanderivat erhalten

$OCH_3$

$CH_3O$— —$CH_2$— $CH_3O$— —$OCH_3$

$OCH_3$

welches nur eine Äthylgruppe weniger enthält, als das entsprechende Reduktionsprodukt aus Catechintetramethyläther und ihm zum Verwechseln ähnlich ist. Diese Verhältnisse veranschaulichen die nahen genetischen Beziehungen zwischen Maclurin und Catechin.

Eine Anzahl von Untersuchungen ergaben, daß bei der Einwirkung starker Alkalien auf Catechin außer dunkelgefärbten Oxydationsprodukten, Japonsäuren genannt, noch die Entstehung von Phloroglucin und Protocatechusäure beobachtet werden konnte.

Um die Oxydationswirkung der Luft auf alkalische Catechinlösung zu verhindern, kocht Clauser das Catechin unter völligem Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre mit 10proz. Kalilauge mehrere Stunden und erhält nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther Phloroglucin.

In seinem Verhalten gegen Ammoniak zeigt sich Catechin als ein substituiertes Phloroglucin. Gleich diesem läßt sich nach Clauser[1]) bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Phenolgruppe durch die Amidogruppe substituieren

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 106 (1903).

Die Amidogruppe spaltet sich jedoch durch hydrolytische Operationen sehr leicht in Form von Ammoniak wieder ab. 10 g Catechin werden mit 30 ccm höchstkonzentrierter Ammoniaklösung übergossen. Entfernt man dann das Ammoniak sowie das Wasser im Vakuumexsikkator, so hinterbleibt ein Sirup, aus welchem sich kleine nadelförmige Krystalle ausscheiden.

Diese stellen, aus Alkohol umkrystallisiert, eine in Wasser und verdünnter Mineralsäure leicht lösliche Substanz vor. Aus einer solchen Lösung scheidet sich Catechin ab, während sich in der Lösung Chlorammonium nachweisen läßt. Mit Natronlauge erleidet diese Substanz gleichfalls Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak.

## Einwirkung von Formaldehyd auf Catechin.

Catechin kondensiert sich nach Clauser (l. c.) in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Spuren von Salzsäure leicht und quantitativ mit Formaldehyd, schwieriger mit Acetaldehyd, gar nicht mit den homologen Aldehyden der Fettreihe und mit aromatischen Aldehyden. Mit Formaldehyd ist dieser Reaktionsverlauf ein momentaner, er kann sogar zur quantitativen Bestimmung des Catechins sowohl, als auch des Formaldehydes benutzt werden.

20 g Catechin werden in 200 ccm Wasser heiß gelöst, mit 1 ccm 5 proz. Salzsäure und 30 ccm 40 proz. Formaldehydlösung versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert.

Der weiße, flockige Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Das Kondensationsprodukt konnte auf keinerlei Weise zur Krystallisation gebracht werden. Es löst sich leicht in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Chloroform. In Alkali löst es sich auf, ohne an der Luft so leicht oxydierbar zu sein wie Catechin.

## Ein zweites Catechin aus dem Gambircatechu.

A. G. Perkin und Yoshitake[1] haben in den letzten Mutterlaugen, die beim Umkrystallisieren des Rohcatechins abfielen, ein neues, höher schmelzendes Catechin entdeckt.

Durch Zusatz von Kochsalz wurde zuerst eine braune klebrige Masse gefällt, dann wurde mit Essigester extrahiert, das Lösungsmittel verdunstet, und der Rückstand aus Wasser mehrmals umkrystallisiert. Die Ausbeute an dem neuen Körper ist sehr gering.

Er bildet kleine, schwach gelbliche Prismen von dem hohen Schmelzp. 235 bis 237° und enthält, an der Luft getrocknet, kein Krystallwasser. Sonst verhält er sich genau so wie das Catechin aus Gambircatechu. Mit Alkali verschmolzen liefert er Phloroglucin, Protocatechusäure und eine flüchtige Säure vom Geruche der Essigsäure.

Das Azobenzolderivat, dargestellt wie das des Catechins, hat wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_{12}O_6(N_2 \cdot C_6H_5)_2$. Es bildet glänzende, orangerote Nadeln, die bei 215 bis 217° schmelzen, unlöslich in Alkohol, aber in Alkalien mit orangeroter Farbe löslich sind.

[1] A. G. Perkin u. Yoshitake, l. c.

Der Azokörper liefert eine Acetylverbindung (Nadeln) vom Sch
250 bis 253°, sie ist leicht in Benzol löslich.

### Das Catechin aus Acaciacatechu.

Die Pflanze Acacia Catechu und ihre geographische Verbreitu
schon im ersten Bande eingehend beschrieben worden (Bd I, S. 298).
die Droge selbst betrifft, so sei hier noch angeführt, daß, während die ge
lichen Sorten Acaciacatechu durch Extraktion des Holzes mit Wasser er
werden, eine feinere Sorte dargestellt wird, indem Zweige in eine heiß
zentrierte Lösung des Holzextraktes gehängt werden, beim Erkalten der L
setzen sich dann Krystalle an den Zweigen fest. Dies Produkt, das „kath"
„blasser indischer Catechu" genannt wird, wird selten nach Europa
tiert, sondern von den Eingeborenen zum Kauen zusammen mit der Be
gebraucht.

A. G. Perkin und Yoshitake[1]) haben bei einer genauen Untersu
des Catechins aus Acaciacatechu gefunden, daß dieses zwar mit dem C
aus Gambircatechu isomer, aber nicht identisch ist Das Catechin wurd
das aus Gambircatechu gewonnen, es enthält, an der Luft getrocknet, 3
Krystallwasser, es verliert diese beim Trocknen auf 160°, der Körpe
dann die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$. Er sintert beim Erwärmen bei
wird bei weiterem Erwärmen wieder fest und schmilzt schließlich bei 20
205° (unter Zersetzung).

Es läßt sich nun schwer entscheiden, ob dieses Catechin mit einem
von früheren Forschern beschriebenen identisch ist.

Gautier[2]) hat seinerzeit behauptet, Catechu enthalte drei Cat
a, b, c. Sein Catechin a schmilzt bei 204 bis 205°, enthält abe
2 Mol. Krystallwasser. Das Catechin von Liebermann und Taucher
bei der Analyse dieselben Zahlen (Bd. I, S. 302), es scheint aber, da
ein Gemisch zweier Catechine vorlag.

Zwenger[3]) gibt für Catechin den Schmelzpunkt 217° an, und dies
ist in alle Handbücher übergegangen, sie ist auch in dem ersten Bande (S
als Schmelzpunkt des Catechins angegeben.

Perkin und Yoshitake erwähnen aber ausdrücklich, daß sie nie
solchen gefunden haben, sondern daß es eben mindestens drei Catechine gil
den Schmelzpunkten 175 bis 177° und 235 bis 237° aus Gambir- und
bis 205° aus Acaciacatechu.

Das Acaciacatechin, wie es zum Unterschiede von den Catechine
Gambircatechu genannt wird, gibt bei der Kalischmelze dieselben Produk
die anderen, gleicht auch in seinem übrigen Verhalten diesen sehr.

Pentaacetylderivat, $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)_5$, wurde nach der Pr
methode dargestellt Aus einer Mischung von Alkohol und Aceton umkr

[1]) A G. Perkin u Yoshitake, Journ chem soc 81, 1169 (
A G. Perkin, ibid. 87, 398 (1905). — [2]) Gautier, Bull soc chim. 30
(1878) — [3]) Zwenger, Ann Chem Pharm 37, 320 (1841).

siert, bildet es farblose, wenig in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 160°.

Pentabenzoylderivat, $C_{15}H_9O_6(C_7H_5O_5)_5$. Das nach der Pyridinmethode erhaltene Produkt bildet prachtvolle, prismatische Nadeln, welche bei 181 bis 183° schmelzen und leicht in Aceton, aber schwer in Alkohol löslich sind.

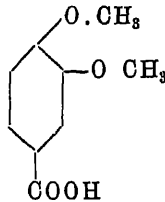
Disazobenzolderivat, $C_{15}H_{12}O_6(N_2.C_6H_5)_2$. Der Körper, der wie das entsprechende Derivat des Gambircatechus dargestellt wurde, bildet feine, lachsrote Nadeln, die bei 198 bis 200° schmelzen, sie lösen sich in Alkalien mit orangeroter Farbe. Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus ein Triacetylderivat, $C_{15}H_9O_6(N_2.C_6H_5)_2(C_2H_8O)_3$, vom Schmelzp. 198 bis 200°. Orangerote Blättchen.

Acaciacatechintetramethyläther, $C_{15}H_{10}O_2(O.CH_3)_4$ Behandelt man dies Catechin nach der gewöhnlichen Weise mit Dimethylsulfat, so erhält man den Tetramethyläther, der farblose Nadeln bildet, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Alkalien. Er schmilzt bei 152 bis 154°. Versetzt man eine essigsaure Lösung des Körpers mit einigen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine mehrere Stunden bleibende indigblaue Färbung [1])

Monoacetylacaciacatechintetramethyläther. Lange Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 137°. Demnach enthält der Tetramethyläther eine freie Hydroxylgruppe.

## Oxydation des Acaciacatechintetramethyläthers mit Kaliumpermanganat.

Das Catechin wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und mit Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur so lange behandelt, bis die rote Farbe stehen blieb. Es wurde Veratrumsäure

$$C_6H_3(O.CH_3)(O.CH_3)COOH$$

und eine Substanz von Phenolcharakter erhalten, welche wahrscheinlich Phloroglucindimethyläther war.

Die Oxydation mit Chromsäure lieferte bloß Veratrumsäure.

## Oxydation mit Ferricyankalium

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Catechin oder Acaciacatechin Ferricyankaliumlösung, so findet eine Oxydation erst statt, wenn noch ein Alkaliacetat dazu gegeben wird. Das Reaktionsprodukt, das, an der Luft getrocknet, ein in

[1]) Die gleiche Reaktion zeigt auch das gewöhnliche Catechin

reinem Alkohol leicht lösliches, orangerotes Pulver vorstellt, ist in Alkalien mit orangebrauner Farbe löslich, mit Kaliumacetat liefert es ein amorphes, rotbraunes Kaliumsalz. Es gelang leider nicht, den Körper in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Es wurde zuerst angenommen, der Körper sei die sog. „Japonsäure".

Bekanntlich haben schon Swanberg und später Schützenberger und Rack die Oxydationsprodukte des Catechins studiert (Bd. I, S. 303, 304). Denn, wie bereits erwähnt, ist Catechin selbst kein Farbstoff, sondern wird erst zu einem solchen, wenn es im Färbebade bei Gegenwart oxydischer Beizen auf der Faser selbst oxydiert wird. Dies Oxydationsprodukt, das Schützenberger und Rack als eine dunkelfarbige, unlösliche Verbindung erhielten, als sie eine heiße Catechinlösung mit Kaliumchromat behandelten, wurde als Japonsäure bezeichnet.

Der von Perkin erhaltene Körper ist aber jedenfalls ein von der Japonsäure verschiedener neuer Farbstoff, er färbt gebeizten Kattun, besonders bei Gegenwart von Kalk, orangebraun und ziemlich seifenecht an. Japonsäure aber gibt unter diesen Bedingungen ganz andere Färbungen, hauptsächlich sind sie schwächer. Vielleicht ist dieser Farbstoff mit dem Catechon von v. Kostanecki und Tambor verwandt.

Daß Catechin und Acaciacatechin verschiedene, wenn auch isomere Körper sind, sieht man leicht, wenn man die Schmelzpunkte ihrer Abkömmlinge vergleicht:

| | Schmelzp. Grad | | Schmelzp. Grad |
|---|---|---|---|
| Pentaacetylcatechin[1]) . | 124—125 | Pentaacetylacaciacatechin . . | 158—160 |
| Pentabenzoylcatechin . . . | 151—153 | Pentabenzoylacaciacatechin | 181—183 |
| Azobenzolcatechin . . | 193—195 | Azobenzolacaciacatechin . | 198—200 |
| Catechintetramethyläther | 144—146 | Acaciacatechintetramethyläther | 152—154 |
| Acetylcatechintetramethyläther[1]) . . . | 92—93 | Acetylacaciacatechintetramethyläther | 135—137 |
| Acetylazobenzolcatechin . . | 253—255 | Acetylazobenzolacaciacatechin | 227—229 |

## Cyanomaclurin.

A. G. Perkin[2]) hat die Untersuchung des Farbstoffs aus dem Jackholz (Jackwood) von Actocarpus integrifolia wieder aufgenommen (siehe Bd. I, S. 89). Es hatte sich schon gezeigt, daß Cyanomaclurin eine große Ähnlichkeit mit dem Catechin besitzt, und es war der Hauptzweck dieser neueren Bearbeitung, festzustellen, ob etwa die beiden Farbstoffe identisch sein könnten.

Cyanomaclurin ist nur in sehr geringer Menge im Jackholz vorhanden, seine Gewinnung ist eine höchst mühsame. Sie folgt ungefähr der früher beschriebenen Methode, doch wurden einige Verbesserungen eingeführt.

[1]) v. Kostanecki und Tambor, l. c. — [2]) A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 87, 715 (1905).

Das durch Extraktion mit Essigester erhaltene Rohprodukt wurde möglichst von anhängenden Schmieren befreit, mit etwas Essigester zerrieben und getrocknet. Je 15 g der so vorbereiteten Substanz wurden in 50 ccm warmes Wasser eingetragen und dann abgesogen, dies wurde so oft wiederholt, bis das Filtrat fast farblos war. Auf solche Weise wurden jeweilen 6,25 g eines fast farblosen krystallinischen Pulvers erhalten, zur vollständigen Reinigung wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Doch ist diese Methode mit großen Verlusten verbunden, da nach mehrtägigem Stehen nur sehr wenige Krystalle herauskamen. Aus der Mutterlauge kann der Rest nicht durch weiteres Eindampfen, sondern nur durch Extraktion mit Essigester unter gleichzeitigem Sättigen mit Kochsalz gewonnen werden. Das reine Cyanomaclurin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich allmählich bei langsamem Erhitzen. Wie Catechin gibt auch Cyanomaclurin die Fichtenspanreaktion des Phlorogluclns.

## Azoderivat des Cyanomaclurins

Diese Verbindung wurde noch einmal dargestellt, sie wurde in einer Ausbeute von 170 Proz. erhalten. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen die beiden Formeln $C_{15}H_{10}O_6(C_6H_5N_2)_2$ und $C_{15}H_{12}O_6(C_6H_5N_2)_2$ zu. Dem analogen Azoderivate des Catechins ist es sehr ähnlich, doch ist es in Alkohol etwas leichter löslich. Beim Erhitzen schmilzt es bei 245 bis 247° (sintert bei 225°).

Das Acetylderivat der Azoverbindung entstand bei dreistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Beim Verdünnen mit Wasser wurden Krystalle erhalten, die, unter Zusatz von Tierkohle, aus Benzol umkrystallisiert wurden. Der Körper ist wahrscheinlich ein Triacetylderivat, er bildet orangerote Nadeln vom Schmelzp. 209 bis 210°.

Acetylcyanomaclurin, $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)_5$ oder $C_{15}H_7O_6(C_2H_3O)_5$. Zu einer durch ein Kältegemisch abgekühlten Lösung von 2 g Cyanomaclurin in 30 g Pyridin wurden 8,5 g Acetylchlorid gefügt unter gutem Umschütteln. Dann wurde auf Eis gegossen. Das farblose Präzipitat wurde in einem heißen Gemische von Alkohol und Aceton aufgenommen. Gewöhnlich entstand hierbei beim Abkühlen eine schmierige Masse, doch wurden einmal nach wochenlangem Stehen Krystalle erhalten, mit deren Hilfe auch die anderen Produkte leicht zum Krystallisieren gebracht wurden. Mehrmals aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 138°.

Benzoylcyanomaclurin, $C_{15}H_9O_6(C_7H_5O)_5$ oder $C_{15}H_7O_6(C_7H_5O)_5$. Wurde durch 12 stündiges Stehen einer Lösung von 1 g Cyanomaclurin in 1,5 g Pyridin mit 11,5 g Benzoylchlorid erhalten. Aus Alkohol und dann zweimal aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Körper in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 171 bis 173°. Er ist wenig in kaltem Alkohol löslich und gleicht sehr dem Pentabenzoylacaciacatechin.

Eine Analyse dieser beiden Derivate zeigt, daß dem Cyanomaclurin entweder die Formel $C_{15}H_{14}O_6$ oder $H_{15}H_{12}O_6$ zukommt. Am besten stimmen die Analysen auf $C_{15}H_{12}O_6$, dies dürfte also die richtige Formel des Farbstoffes sein.

Bei den Versuchen, einen *Methyläther* darzustellen, wurden nur farblose, klebrige Massen erhalten, diese gaben, in Eisessiglösung mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt, eine zuerst blaugrüne, bald rein blau werdende Färbung, genau so verhalten sich die Tetramethylcatechinäther

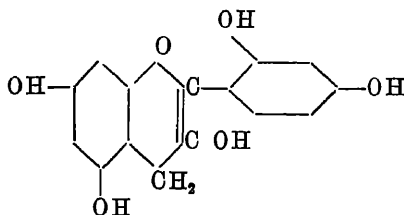
Bei der Einwirkung von Salzsäure oder wenig Schwefelsäure auf eine kochende Eisessiglösung von Cyanomaclurin entsteht ein rotbraunes Pulver, unlöslich in Alkalien und in allen Lösungsmitteln. Das Molekulargewicht dieser Substanz ist jedenfalls sehr hoch, es ist interessant, daß aus Catechin ganz ähnliche Körper auf solche Weise entstehen, welche bei der Analyse dieselben Zahlen liefern. Auch dies weist auf den nahen Zusammenhang zwischen Cyanomaclurin und Catechin hin.

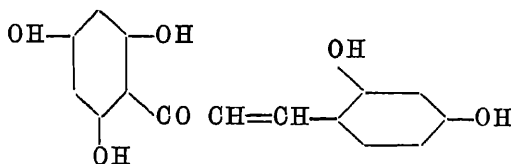
*Alkalischmelze des Cyanomaclurins.* Als Cyanomaclurin bei 200 bis 220° der Alkalischmelze unterworfen wurde, konnten *Phloroglucin* und *β-Resorcylsäure* isoliert werden. Daneben noch Resorcin, das jedenfalls aus obiger Säure sekundär entstand.

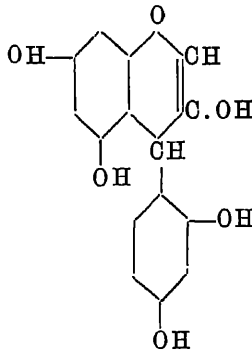
## Konstitution des Cyanomaclurins.

Die sehr nahe Verwandtschaft von Cyanomaclurin und den *Catechinen* ist schon oben hervorgehoben worden. Man könnte annehmen, daß der Unterschied darin bestände, daß in dem ersteren ein Resorcinkern dort sich befindet, wo in den letzteren ein Brenzcatechinrest vorkommt Da aber die Formel des Cyanomaclurins $C_{15}H_{12}O_6$ ist, so können die beiden Farbstoffe nicht isomer sein

Im Catechu befinden sich nebeneinander Quercetin und Catechin, betrachtet man das letztere etwa als ein Reduktionsprodukt des ersteren, so könnte man diese Anschauungsweise auch auf Morin und Cyanomaclurin ausdehnen, die zusammen im Jackwood vorkommen. Cyanomaclurin wäre dann ein Reduktionsprodukt des ersteren. Man kommt so zu folgender Konstitutionsformel

OH
O
OH— —C— —OH
C OH
CH₂
OH

oder aber man kann es als ein *Oxychalkon* auffassen

OH— —OH
OH
CO CH=CH— —OH
OH

und eine andere Formel wäre

```
              O
OH—/\  /\  /\CH
   |  |  ||
   |  |  |C.OH
   \/  \/
   |   CH
   OH  |
      /\—OH
     |  |
     |  |
      \/
      |
      OH
```

## IX. Orseille.

O. Hesse[1]) machte neuerdings interessante Angaben über die Herkunft der Orseilleflechten (Bd. I, S 143). Für die Farbstoffgewinnung kommen jetzt vier Flechtensorten in Betracht, nämlich Roccella Montagnei, Rocc. fuciformis, Rocc. peruensis und Rocc. tinctoria.

Rocc Montagnei, die von Saurer nur als eine kräftig entwickelte Rocc. fuciformis betrachtet wurde, ist zweifellos nach Derbishire und Zahlbruckner eine besondere Art.

Beide Flechten, die hauptsächlich auf Pflanzen (Bäumen, Sträuchern, Gestrüpp) vorkommen, enthalten als Chromogen Erythrin; in der auf Erdboden und Gestein wachsenden R tinctoria findet sich dagegen Lecanorsäure (die esterartige Verbindung zweier Moleküle Orsellinsäure).

Die Angabe von Ronceray[2]), die Flechte Dendographa leukophaea sei die kalifornische Orseilleflechte, da sie reich an Erythrin sei, scheint nach Hesse auf einem Irrtum zu beruhen. Sie enthält nämlich gar kein Chromogen, sondern nur Spuren einer in Äther sehr schwer und einer in Äther leicht löslichen Säure.

Krempelhuber fand seinerzeit unter den peruanischen Farbstoffflechten eine, die er Roccella peruensis nannte. Die gleiche Flechte wurde später von Derbishire auf mexikanischen Kakteen entdeckt und R cacticola genannt, während schließlich wiederum dieselbe Flechte vor 30 Jahren in Unter-Kalifornien gefunden, von Saurer als Rocc fruticosa beschrieben wurde. Rocc fruticosa, cacticola und peruensis sind also Synonyma

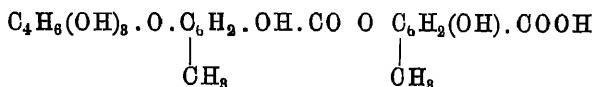
Die Angaben von Ronceray, wonach der Schmelzpunkt der Lecanorsäure bei 201°, der des Erythrins bei 164° liege, sind unrichtig. Ersteres schmilzt bei 166°, letzteres bei 148°.

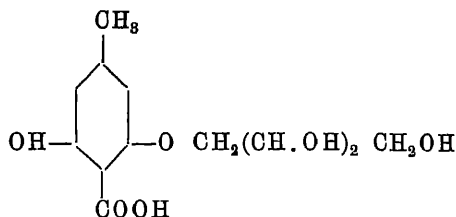
[1]) O Hesse, Ber. d deutsch. chem. Ges 37, 4693 (1904) — [2]) Ronceray, Thèse Pharmaceutical Journal [4] 19, 734. Bull soc chim. [3] 31, 1097. Chem Centralbl. 1904 (2), S. 1504

Juillard[1]) hat aus im Handel befindlichen Orseilleflechten ein Erythrin dargestellt, das, aus Aceton umkrystallisiert, die Zusammensetzung $C_{40}H_{44}O_{2} + 2H_2O$ hatte und als „natürliches" oder „doppeltes" Erythrin bezeichnet wird (Schmelzp 146 bis 148°) Durch Spaltung mit Kalk und Fällung mit Salz oder Kohlensäure entsteht daraus Anhydro-dierythrinsäure, $C_{40}H_{86}O_{2} + H_2O$, diese verliert in gesättigt alkoholischer Lösung 1 Mol $H_2O$ und geht in 2 Mol „einfaches" oder „klassisches" Erythrin über $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$ vom Schmelzp. 137°

Nach Hesse[2]) dürften diese verschiedenen Körper Erythrin sein, die Unterschiede in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften sind durch kleine Verunreinigungen bedingt.

Was das von Heeren entdeckte Erythrin betrifft, so wird man es als eine Säure ansprechen müssen, wenngleich es gegen Lackmus ganz neutral ist. Doch läßt es sich aus ätherischer Lösung mit Kaliumbicarbonat ausschütteln, es muß also mindestens eine Carboxylgruppe besitzen, vermutlich aber auch nur eine. Die früher (Bd. I, S. 154) gegebene Konstitutionsformel des Erythrins wird deswegen umgeändert in die einer Erythrolecanorsäure

$$C_4H_6(OH)_3.O.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C_6}}H_2.OH.CO\ O\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C_6}}H_2(OH).COOH$$

Demnach muß auch die Formel für das Pikroerythrin (Bd. I, S. 154) das aus dem Erythrin durch Hydrolyse entsteht, umgeändert werden, es würde nun als Erythroorsellinsäure aufzufassen sein, da es eine Carboxylgruppe enthält und 1 Mol. KOH neutralisiert

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OH-C_6H_1-O\ CH_2(CH.OH)_2\ CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

## Geschichte der Orseille

In Florenz[3]), in der Straße, die von der Piazza Sta. Maria Novella zu den Cascinen führt, erblickt man über einem Gittertore die Aufschrift Orti Oricellari Es sind die Gärten des Cosmio Rocellai, der für seine Familie während des 14 Jahrhunderts den Handel mit Orseilleflechten monopolisiert hatte Aus dem Namen Rocellai entstand dann durch eine Lautverschiebung (wie aus Rolando Orlando, aus Reliqua· Orlique geformt wurde) die italienische Bezeichnung Orcella, französisch Orseille

[1]) Juillard, Bull. soc. chim. [3] 31, 610, Chem Centralbl 1904 (2), S 98 — [2]) O Hesse, l. c — [3]) Kleinpaul, Das Stromgebiet der Sprache. Leipzig 1892

# X. Farbstoffe der Indenreihe.

## Cochenille.

Seit dem Erscheinen des ersten Bandes ist auch auf diesem Gebiete mit großer Ausdauer und experimenteller Geschicklichkeit gearbeitet worden. Wenn es heute wohl noch als etwas verfrüht gelten würde, ein definitives Formelbild des Cochenillefarbstoffes zu entwerfen, so hat man doch neue Einblicke in die Natur dieser interessanten Substanz gewonnen.

### Carminsäure.

C. Liebermann hat in Gemeinschaft mit P Höring und F. Wiedermann seine Untersuchungen der Carminsäure, des Farbstoffes der Cochenille, fortgesetzt[1]). Rohe Carminsäure wurde nach der etwas verbesserten Methode von v Miller und Rhode[2]) gereinigt. Die Analyse einiger neuer Salze macht die Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$, die früher schon von Liebermann[3]) für die Carminsäure aufgestellt worden war, sehr wahrscheinlich. Liebermann[4]) sowohl wie v. Miller und Rhode[5]) stellten schon eine Acetylcarminsäure dar, ohne daß von ihr befriedigende Analysenzahlen erhalten worden wären. Wird Carminsäure auf 80 bis 110° mit Benzoylchlorid erhitzt, so entsteht die Hexabenzoylcarminsäure, $C_{22}H_{16}O_{13}(C_7H_5O)_6$, orangefarbenes Pulver (aus Benzol mit Ligroin gefällt), leicht löslich in Benzol und Alkohol. Unlöslich in kalter Soda wird sie von verdünnten Alkalien allmählich (nach 48 Stunden) verseift. Die Unlöslichkeit in kalter Soda erklärt sich vielleicht dadurch, daß bei dem höheren Molekulargewicht der Benzoylverbindung (1118) die Carboxylgruppe zum Lösen nicht mehr ausreicht.

Dibromcarminsäurehydrobromid, $C_{22}H_{20}O_{13}Br_2HBr$ Wenn Carminsäure in 50prozentiger, stark gekühlter Essigsäure allmählich mit Brom versetzt wird, so entsteht ein neues Bromwasserstoff-Additionsprodukt, das zitronengelbe, in kaltem Wasser unlösliche, leicht zersetzliche Nädelchen bildet. Am Lichte wird es rasch rot, beim Kochen mit Wasser wird Bromwasserstoff abgespalten, beim Erhitzen mit alkoholischer schwefliger Säure verliert es ebenfalls ein Bromatom in Form von Bromwasserstoff (Beweis für die Auffassung als Additionsprodukt). In Eisessiglösung eine halbe Stunde auf 110° (im Rohr) erhitzt, verliert es neben HBr auch $CO_2$ und geht über in Decarboxydibromcarminsäure, $C_{24}H_{20}O_{11}Br_2$ (früher als Dibromcarminsäure bezeichnet). Sie bildet rote Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, in siedendem ziemlich schwer löslich. Die Entstehung dieser Verbindung beweist zum ersten Male mit Sicherheit die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in der Carminsäure

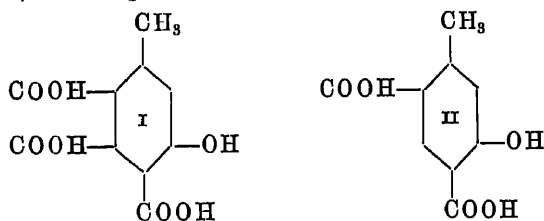
Von Will und Leymann[6]) wurde bekanntlich zuerst die Einwirkung von Brom auf Carminsäure studiert, wobei die zwei wichtigen Spaltungsprodukte α- und β-Bromcarmin entdeckt wurden (Bd I, S. 182, 185) Liebermann, Höring

[1]) Ber d. deutsch. chem Ges. 33, 149 (1900). — [2]) Ibid 30, 1760 (1897). [3]) Vgl Bd. I, S 192 — [4]) Ber d deutsch chem Ges 30, 1738 (1897) — [5]) Ibid 30, 1761 (1897) — [6]) Ibid 18, 3180 (1885)

und Wiedermann zeigen nun, daß sich die Darstellungsmethode dieser Ve
bindungen wesentlich verbessern läßt. α-Bromcarmin entsteht vornehmlic
wenn man in eine siedende Lösung von 5 g Carminsäure und 200 cc
25prozentiger Essigsäure 12 bis 15 g Brom ziemlich rasch einfließen läßt, bi
eine Ausscheidung von α-Bromcarmin beginnt. Nach einigen Stunden wi
filtriert, das Filtrat nochmals mit 10 g Brom versetzt, worauf noch eine klei
Menge rohes α-Bromcarmin ausfällt Zur Reinigung wird mit kalte
Alkohol von etwas Harz befreit, dann aus Alkohol oder besser aus Amylalkoh
umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem α-Bromcarmin beträgt hi
etwa 45 Proz Um β-Bromcarmin zu gewinnen, werden 5 g Carmin
säure, gelöst in 50 g 50prozentiger Essigsäure, bei Zimmertemperatur allmähli
mit 16 g Brom vermischt. Nach 15stündigem Stehen im Eisschrank wi
das überschüssige Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, von etw
ausgeschiedenem α-Bromcarmin wird abfiltriert und in Eiswasser eingetrage
Das ausgefällte rohe β-Bromcarmin wird zur Reinigung mit 33prozentig
Kalilauge angerieben und kurz erwärmt, das nun entstandene braunro
Kaliumsalz wird noch feucht durch verdünnte Salzsäure zerlegt und au
gewaschen. Man reinigt durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser; gel
Nadeln. Ausbeute wenigstens 20 Proz. Salze des β-Bromcarmins mit ar
matischen Basen erhält man, wenn man warme Lösungen der Bromverbindung
Aceton, Alkohol oder Eisessig mit gleichen Lösungen der Basen zusammenbrin
Ein Natriumsalz des α-Bromcarmins entsteht, wenn dieses mit konzentriert
wässeriger Sodalösung zusammengerieben wird, ein p-Toluidinsalz, wenn
dem mit Alkohol angeriebenen α-Bromcarmin p-Toluidin gefügt wird, gelbe Nadel

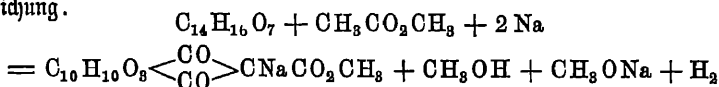
Im Jahre 1897 taten Liebermann und Voswinkel[1]) einen b
deutenden Schritt vorwärts in der Erkenntnis der Konstitution des Cochenill
farbstoffs, der Carminsäure, durch die Entdeckung neuer Oxydation
produkte, der Cochenillesäure und der Coccinsäure (Bd I, S. 189). D
Cochenillesäure besitzt die Konstitution I, die Coccinsäure als Spaltung
produkt der ersteren die Formel II·

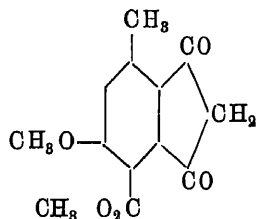
I: $C_6H(CH_3)(COOH)_2(OH)(COOH)$ — $CH_3$, COOH, COOH, OH, COOH

II: $C_6H_2(CH_3)(COOH)(OH)(COOH)$ — $CH_3$, COOH, OH, COOH

Wegen des wahrscheinlichen Zusammenhanges der Carminsäure mit d
Ketohydrindengruppe[2]) deuteten schon Liebermann und Voswink
die Absicht an, von der Cochenillesäure ausgehend, vermittelst der Wisl
cenusschen Diketohydrindensynthese[3]) Versuche zur Annäherung
den Cochenillefarbstoff anzustellen. Auf Veranlassung von Lieberman

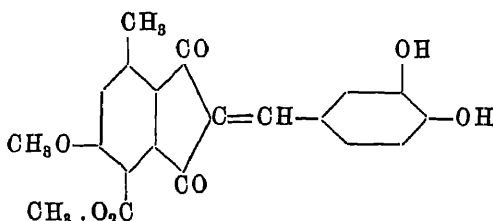
[1]) Ber d deutsch chem Ges 30, 1740 (1897). — [2]) Ibid 33, 2433 (190
— [3]) Ann d Chem 246, 347 (1888)

hat nun J. Landau[1]) zunächst den Tetramethylester der Cochenillesäure dargestellt. Aus dem vierbasischen Bleisalz, $C_{10}H_4O_7Pb_2$, war der vierbasische Ester (mit Jodmethyl) nicht darzustellen. Zu dessen Gewinnung wurde das dreibasische Silbersalz mit Jodmethyl fünf Stunden auf 100° erhitzt, und aus dem ätherischen Auszuge der dreibasische Ester durch Ausschütteln mit Soda entfernt Der Ätherabdampf hinterläßt den Tetramethylester, $C_{14}H_{16}O_7$, als krystallinisch erstarrendes Öl, er bildet, aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 111 bis 113°; er ist unlöslich in Alkalien. Der aus der Sodalösung erhaltene saure Trimethylester, $C_{13}H_{14}O_7$, krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in Nadeln, die frisch bereitet und lufttrocken bei 58 bis 62°, nach dem Trocknen im Vakuum und Verwittern bei 80° erweichen und bei 85 bis 87° schmelzen. In beiden Estern muß, wie die fehlende Eisenchloridreaktion zeigt, das Phenolhydroxyl methyliert sein, der saure Ester besitzt demnach eine freie Carboxylgruppe. Der Trimethylester konnte durch Erhitzen mit überschüssigem Silberoxyd (zur Entfernung des schädlich wirkenden Jodwasserstoffes) und Jodmethyl im Rohr (fünf Stunden bei 100°) in den Tetramethylester verwandelt werden. Beim Behandeln des Tetramethylesters mit wässerigen Alkalien werden nicht nur die Methylgruppen der Carboxyle, sondern auch das am Phenylhydroxyl haftende Methyl abgespalten, die Labilität des letzteren dürfte wohl durch eine Beeinflussung durch die Carboxylgruppe zu erklären sein Der so gewonnene Cochenillesäure-Tetramethylester wurde nun von J Landau[2]) mit Essigsäuremethylester bei Gegenwart von Natrium kondensiert. Nach der Gleichung.

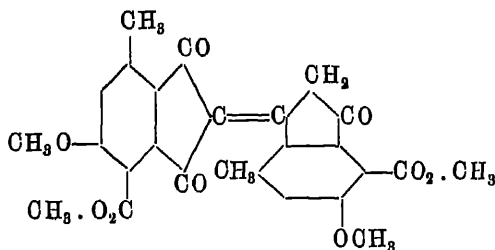
$$C_{14}H_{16}O_7 + CH_3CO_2CH_3 + 2\,Na$$
$$= C_{10}H_{10}O_3{<}{}^{CO}_{CO}{>}CNaCO_2CH_3 + CH_3OH + CH_3ONa + H_2$$

entsteht das Natriumsalz des Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäureesters, das intensiv gelbe Nädelchen bildet; sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 125° entweicht. Wird das fein zerriebene Natriumsalz mit rauchender Salzsäure angerieben und nach dem Stehen über Nacht mit Wasser behandelt, so erhält man den Ester, ein orangegelbes Pulver vom Schmelzpunkt 98 bis 100°, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt (Enolform?). Verseifende Mittel (verdünnte Schwefelsäure) spalten leicht Carboxyl ab unter Bildung des Methylmethoxydiketohydrindencarbonsäuremethylesters

CH₃ | CO | CH₂ | CH₃O— | CO | CH₃ O₂C

[1]) Ber. d. deutsch chem. Ges 33, 2442 (1900). — [2]) Ibid 33, 2446 (1900).

Farblose, glänzend schimmernde Blättchen (aus Methylalkohol), bei 160 bis 161° unter Zersetzung schmelzend. Verdünnte, kalte, kaustische und kohlensaure Alkalien lösen die Substanz mit gelber Farbe unter Bildung eines Alkalisalzes. Wird diese Verbindung mit Protokatechualdehyd $1/4$ bis $1/2$ Stunde auf 150° erhitzt, so erfolgt unter Wasserabspaltung eine Kondensation, die zur Bildung des 3′,4′-Dioxybenzalmethylmethoxydiketohydrindencarbonsäuremethylesters führt.

$CH_3$ · CO · OH
$CH_3O$— C=CH— —OH
CO
$CH_3 . O_2C$

Er bildet, aus Essigsäure umkrystallisiert, braungelbe, undeutlich krystallinische Flocken vom Schmelzp. 264 bis 266°. Der Körper löst sich in verdünnten Alkalien, Ammoniak und in Soda mit prächtig kirschroter Farbe, ferner färbt er Tonerdebeize mit schön oranger Farbe, Eisenoxydbeize braun an, die Färbungen gleichen denen des von v. Kostanecki[1]) dargestellten 3′, 4′-Dioxybenzalindandions. Die Entesterung der Verbindung gelang nicht.

Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäuredimethylester,

$CH_3$ · CO · $CH_2$
C=C · CO
$CH_3O$— CO $CH_3$ —$CO_2 . CH_3$
$CH_3 . O_2C$ $OCH_3$

Man erhält diese Verbindung, die dem Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon) analog ist, wenn man das oben beschriebene gelbe Natriumsalz mit rauchender Salzsäure drei Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt, das Rohprodukt wird aus Eisessig umkrystallisiert, es bildet dann hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 243 bis 244° In verdünnten kaustischen und kohlensauren Alkalien, sowie in Ammoniak löst sich der Körper mit prächtiger, violetter, cochenilleähnlicher Farbe auf, in konzentrierter Schwefelsäure mit strohgelber. Beizen färbt er nicht an, auch zeigt er nicht die blaue Reaktion des Anhydrobisdiketohydrindens. Es gelang nicht, durch verseifende Mittel (HCl, JH) die veresterten Carboxyle und Hydroxyle gleichzeitig freizulegen, mit Alkalien

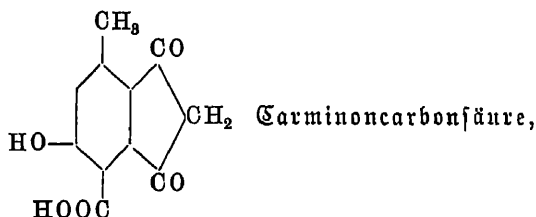
[1]) v. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1184 (1897).

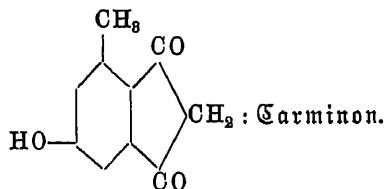
wurden nur die Methylgruppen der Carboxyle abgespalten. Wurde 1 g der Anhydrobisverbindung mit einer Auflösung von 0,5 g Kalium in 25 ccm Methylalkohol fünf Stunden im Rohre bei 100° erhitzt, so entstand ein Monomethylester.

Carminonverbindungen. Eine Arbeit von C. Liebermann und J. Landau[1]) bildet die Fortsetzung der früheren Untersuchungen über die Cochenillesäure[2]) und insbesondere deren Diketohydrindenderivate. In allen Reaktionen verhalten sich diese Verbindungen ganz ähnlich wie die entsprechenden, aus dem einfachen Phtalsäureester gewonnenen, es gilt dies vornehmlich von den zahlreichen Farbenerscheinungen, welche diese Körper zeigen. Leider konnte auch bei diesen neuen Substanzen eine Annäherung in ihren Farbenreaktionen an die der Carminsäurederivate noch nicht festgestellt werden. Dies rührt vielleicht daher, daß bei diesen Verbindungen sowohl das Phenolhydroxyl als auch die Carboxylgruppe alkyliert ist, im Gegensatz zur Carminsäure, welche diese Gruppen frei enthält. Die vollständige Entalkylierung der künstlichen Verbindungen wollte bisher nicht gelingen. Möglicherweise liegt der Unterschied auch darin, daß in der natürlichen Carminsäure der Hydrindenring anders an den Benzolkern gegliedert ist, als bei den Cochenillesäurediketohydrindenabkömmlingen.

Um die Nomenklatur dieser komplizierten Verbindungen zu vereinfachen, werden folgende Bezeichnungen eingeführt

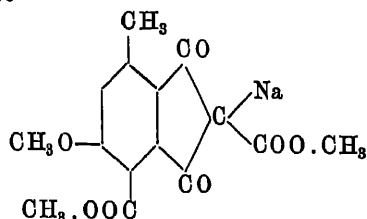
Für Cochenillesäurediketohydrinden

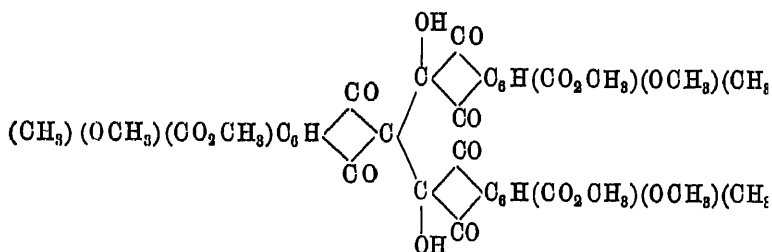
$CH_3$, CO, $CH_2$, HO—, CO, HOOC : Carminoncarbonsäure,

für die um die Carboxylgruppe ärmere Verbindung

$CH_3$, CO, $CH_2$, HO—, CO : Carminon.

Der Cochenillesäuretetramethylester, das Ausgangsmaterial, welches zur Darstellung aller dieser Körper dient, läßt sich mit einer Ausbeute von 80 Proz. erhalten durch 25stündiges Erhitzen eines trockenen Gemenges von 1 Mol. Cochenillesäure und 3 bis 4 Mol. Silberoxyd mit überschüssigem Jodmethyl auf 100°.

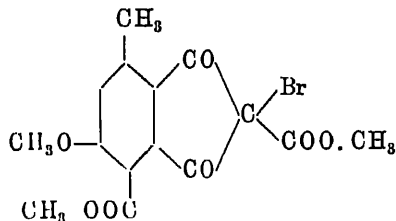
[1]) Ber d. deutsch chem. Ges. 34, 2153 (1901) — [2]) Vgl Bd I, S. 193. Ber d deutsch chem Ges. 33, 149, 2438 (1900)

Einwirkung der Halogene auf Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylester

$$\text{Strukturformel: Benzolring mit } CH_3,\ CH_3O-,\ CH_3.OOC \text{; Fünfring mit } 2\ CO \text{ und } C(Na)(COO.CH_3)$$

Jod verwandelt diesen Körper in einen Dioxytriscarminoncarbonsäuredimethylester (Formel unsicher).

$$(CH_3)(OCH_3)(CO_2CH_3)C_6H\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C\langle \begin{matrix} C(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H(CO_2CH_3)(OCH_3)(CH_3) \\ C(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H(CO_2CH_3)(OCH_3)(CH_3) \end{matrix}$$

Weißes Pulver mit unscharfem Zersetzungspunkt bei 175°. Außer in Wasser und Ligroin in allen Lösungsmitteln leicht löslich. In kaltem Alkali, ähnlich dem Trisdiketohydrinden[1]), mit gelber Farbe löslich. Wird die heiße Lösung mit Luft geschüttelt, so nimmt sie eine cochenillerote Farbe an. Aus dieser roten Flüssigkeit fällen Säuren nicht die unveränderte Substanz, sondern einen roten Niederschlag aus, der sich in Wasser mit roter Farbe auflöst und Wolle rosa färbt. Von Beizen wird nur Chrombeize mit schwach rosaroter Farbe angefärbt. Ob die oben angegebene Formel für das Einwirkungsprodukt von Jod richtig ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben, vielleicht sind die drei Molekeln ätherartig durch Sauerstoffatome verknüpft.

Chlor und Brom wirken auf den Natriumcarminoncarbonsäuretrimethylester so ein, daß das Metallatom durch Chlor bzw. Brom ersetzt wird. Die Bromverbindung

$$\text{Strukturformel: Benzolring mit } CH_3,\ CH_3O-,\ CH_3.OOC \text{; Fünfring mit } 2\ CO \text{ und } C(Br)(COO.CH_3)$$

bildet Nadeln vom Schmelzp. 168 bis 170°. In Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Wasser wird das Brom a

1) V. Flatow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2145 (1901).

gespalten, überhaupt ist der Körper sehr empfindlich gegen Wasser, so daß bei seiner Bereitung in Schwefelkohlenstofflösung gearbeitet werden muß. Behandelt man mit Jodnatrium in methylalkoholischer Lösung, so wird nahezu quantitativ Jod abgeschieden und das Bromatom durch Natrium ersetzt. Diese eigentümliche Reaktion, sowie die Unbeständigkeit des Bromkörpers gegen Wasser, zeigen deutlich, daß das Halogen nicht im Benzolkern, sondern im Indenrest haftet.

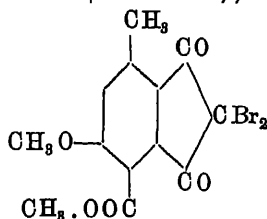
Erhitzt man den Bromcarminondicarbonsäureester mit wässerigem Methylalkohol auf 100°, so entsteht ein bromfreies weißes Pulver vom Zersetzungspunkt 275 bis 276°, dessen Analysen auf einen Oxytriscarminoncarbonsäuredimethylester stimmen. (Konstitutionsformel unsicher!)

In kaltem Alkali löst sich die Verbindung mit bromgelber Farbe. Kocht man aber mit starker Kalilauge, so entsteht eine cochenillerote Lösung, aus welcher Säure einen roten, bald abblassenden Niederschlag ausfällt, er stellt die dem Ätherester entsprechende freie Äthertricarbonsäure vor.

Frisch gefällt ist sie in kaltem Wasser leicht mit schön roter Farbe löslich. Wolle wird schwach rot, von den Beizen nur Chrombeize sehr schwach rosa gefärbt Ähnlich wie das Oxytrisdiketohydrinden[1]) scheint auch dieser Körper in zwei tautomeren Modifikationen existieren zu können, einer gelben und der erwähnten roten.

In der Hoffnung, zu Substanzen zu gelangen, welche dem α-Bromcarmin (nach der neuen Nomenklatur Tetrabromcarminon) nahestehen, wurde der Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester einer weiteren Bromierung unterworfen

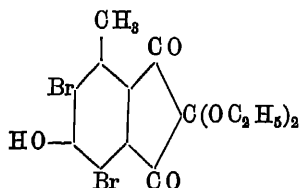
Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester·

$CH_3$
CO
$CBr_2$
$CH_3O$—
CO
$CH_3.OOC$

Aus Bromcarminoncarbonsäuredimethylester mit überschüssigem Brom in 50 proz Essigsäure bei Siedetemperatur Farblose Nadeln, Schmelzp. 141 bis 143°. Kocht man den Körper mit Jodnatriumlösung, so wird Jod abgeschieden und ein bromfreies Produkt gebildet, welches ähnlich ist dem aus Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester durch Kochen mit wässerigem Methylalkohol gewonnenen und sich namentlich auch in heißem Alkali mit roter Farbe löst. Sicher beweist das Auftreten einer bromfreien Verbindung in dieser Reaktion, daß im Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester die beiden Bromatome nicht im Benzolkern haften; offenbar wird das in letzterem enthaltene Wasserstoffatom durch die Nachbarschaft der Methoxylgruppe gegen die Bromsubstitution geschützt.

[1]) C. Liebermann und P. Landau, Ber. d. deutsch. chem Ges 34, 2149 (1901).

Besonders bemerkenswert ist die Analogie im Verhalten des Dibromcarminoncarbonsäuredimethylesters und des $\alpha$-Bromcarmins. In letzterem sind auch zwei von den vier Bromatomen in der charakteristischen Stellung $> CBr_2$ enthalten. — Das $\alpha$-Bromcarmin — das $\beta$-Bromcarmin übrigens auch — reagiert mit Jodkaliumlösung unter Jodausscheidung. Die auffallendste Analogie zeigt sich jedoch in folgendem·

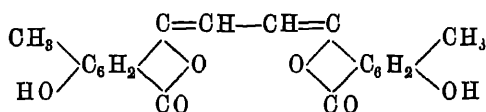
Bereits v. Miller und Rhode[1]) beobachteten, daß $\alpha$-Bromcarmin beim Aufkochen mit Soda eine prachtvoll cochenillerote Lösung gibt; neben dem Farbstoff entstehen Bromoform und Dibromoxyhomophtalsäure. Diese Beobachtung wird von Liebermann und Fränkel[2]) bestätigt, zugleich untersuchen diese Forscher den gebildeten roten Farbstoff näher. Er zeigt, wie die oben beschriebene Oxytriscarminonmethylestercarbonsäure und das von Liebermann und Landau dargestellte Oxytrisdiketohydrinden, die Eigenschaft, in zwei tautomeren Formen auftreten zu können. Die rote, in Wasser unlösliche Verbindung wird nach mehrmaligem Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin fast farblos. In diesem Zustande ist der Körper in Aceton oder absolutem Alkohol mit gelber Farbe löslich, wird aber von Soda oder Alkali mit der ursprünglichen cochenilleroten Farbe aufgenommen. Wolle wird von dieser roten Substanz braunrot angefärbt, Chrombeize schwach rosarot. Weder in der gefärbten, noch in der farblosen Modifikation konnte sie bisher krystallisiert erhalten werden. Die ausgeführten Analysen erlauben noch keine Schlüsse in bezug auf ihre Struktur. Daß die beiden im Indenkern des $\alpha$-Bromcarmins sitzenden Bromatome sehr leicht beweglich sind, zeigt weiter der Umstand, daß sie beim Erhitzen des Bromcarmins mit Alkohol und Silberoxyd gegen Äthoxylgruppen austauschbar sind. Die entstehende Verbindung

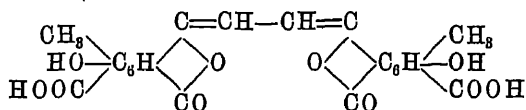
$CH_3$ CO
Br
$C(OC_2H_5)_2$
HO—
Br CO

bildet gelbe, bei 182 bis 184° schmelzende Nadeln.

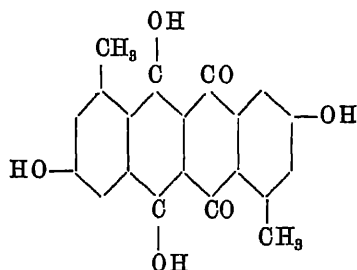
Aus dieser Arbeit geht hervor, daß eine Anzahl charakteristischer Reaktionen die drei Körpergruppen der Trisdiketohydrindene, der Carminone und der Bromcarmine umfaßt.

Bei den Kondensationsversuchen von Cochenillesäure mit Bernsteinsäureanhydrid erhielten Liebermann und Voswinkel[3]) je nach der Temperatur, bei welcher sie arbeiteten, zwei verschiedene Produkte, entweder Dimethyldioxyäthindiphtalid

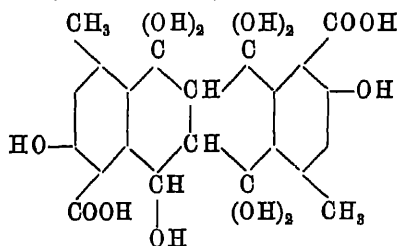
[1]) Miller u. Rhode, Ber. d deutsch chem. Ges. 26, 2651 u 2663 (1893) — [2]) Angaben aus einer noch unveröffentlichten Arbeit — [3]) Liebermann und Voswinkel, Ber. d deutsch. chem. Ges. 37, 3344 (1904)

```
                   C=CH—CH=C
CH3                /   \      /   \           CH3
    >C6H2<     >O    O<     >C6H2<
HO                 \   /      \   /           OH
                    CO          CO
```

oder dessen Dicarbonsäure.

```
                    C=CH—CH=C
  CH3               /   \      /   \           CH3
  HO—>C6H<     >O    O<     >C6H<—OH
HOOC                \   /      \   /           COOH
                     CO          CO
```

Beide Verbindungen lagern sich bei der Behandlung mit Natriummethylat in Dimethyltetraoxynaphtacenchinon um

```
              OH
        CH3   |
        |     C     CO
     /\    /\    /\    /\
    |  |  |  |  |  |  |  |—OH
HO—|  |  |  |  |  |  |  |
     \/    \/    \/    \/
           C     CO    |
           |           CH3
           OH
```

Diese Verbindung steht vielleicht in naher Beziehung zu einer Substanz, welche von Hans Liebermann[1]) beschrieben wurde und einer Carminsäure weniger 3 Mol. Wasser entspricht.

Liebermann und Voswinkel glauben daher, für die Carminsäure folgende Formel als wahrscheinlich annehmen zu dürfen

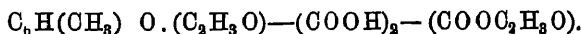
```
      CH3   (OH)2   (OH)2   COOH
        \     C       C     /
     /\    /\   /CH\    /\    /\
    |  |  |  |    |    |  |  |  |—OH
HO—|  |  |  |    CH   |  |  |  |
     \/    \/   \  /    \/    \/
     /     CH      C          \
  COOH     |     (OH)2       CH3
           OH
```

Acetylcochenillesäure[2]) wird als Anhydrid erhalten beim Behandeln von Cochenillesäure mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Das erhaltene Acetylcochenillesäureanhydrid schmilzt bei 152 bis 153°.

Der Monomethyläther entsteht aus dem Silbersalze beim Behandeln mit Jodmethyl. Schmelzp. 136 bis 138°.

Die Dimethylätherſäure wird gewonnen beim Kochen des Monomethyläthers mit Methylalkohol. Schmelzp. 149°.

[1]) Dissertation, Berlin 1899, S. 32. — [2]) Liebermann und Lindenbaum, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2910 (1902).

Durch Behandeln von Cochenillesäure mit Acetylchlorid allein erhält ma jedoch Acetylcochenillesäureessigsäureanhydrid,

$$C_6H(CH_3)\ O.(C_2H_3O)—(COOH)_2—(COOC_2H_3O).$$

Schmelzp. 230°.

Unter Verlust von Essigsäure und unter Aufnahme von 1 Mol. Wasse geht obige Verbindung beim Stehenlassen an der Luft in Acetylcochenille säure über.

Die Acetylcochenillesäure verliert bei 70° getrocknet leicht Wasser und gel in das Anhydrid über, welches an feuchter Luft bald in die freie Säure zurüc verwandelt wird.

Bei Umkrystallisieren aus Eisessig verliert die Acetylcochenillesäure Essi säure und geht in Cochenillesäureanhydrid über.

Acetylcochenillesäure gibt leicht Doppelverbindungen mit den angewendete Lösungsmitteln, so krystallisiert Acetylcochenillesäure mit 1/4 Mol Benzo Der Trimethyläther entsteht aus dem Silbersalz der Acetylcochenillesäu mit Jodmethyl. Schmelzp. 106 bis 108°.

## XI. Farbstoffe der Anthracenreihe.

### Die Methyläther einiger Oxyanthrachinone.

A. G. Perkin und Hummel[1]) haben seinerzeit aus der Chaywurze (von Oldenlandia umbellata aus der Familie der Rubiaceen, die Pflanze gehö also zu derselben Familie, in welcher wir die Färberröte, den Krapp finden) eini Anthracenderivate isoliert, neben Alizarin und seinem Glykoside, der Ruberythri säure, hauptsächlich einige Dimethyläther des Anthragallols (Bd. I, S. 225

Vor einiger Zeit hat Böck[2]) die Methylierung des Anthragallols studier Die von ihm erhaltenen Dimethyläther stimmten in ihren Eigenschaften nic in allen Punkten mit den von Perkin und Hummel gewonnenen Ergebnisse überein, Böck vermutete deswegen, es möchten die von diesen Autoren erhaltene Körper vielleicht hydrierte Verbindungen gewesen sein, auch schien ihm eine genau Trennung der in der Chaywurzel vorhandenen Anthracenderivate sehr schwier zu sein. A. G. Perkin[3]) wiederholte deswegen die Untersuchung der Bestan teile dieser Farbpflanze

Der früher als Anthragalloldimethyläther A bezeichnete Körp (Bd. I, S. 227) hatte wiederum den Schmelzp 209°, mit Dimethylsulf bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge behandelt, lieferte er einen Trimethy äther, $C_{14}H_5O_5(CH_3)_3$, der, aus Alkohol und Essigsäure krystallisiert, bla gelbe Nadeln vom Schmelzp. 168° bildet. Dieser Schmelzpunkt stimmt übe ein mit dem eines Trimethyläthers, den Böck durch direkte Methylierung d Anthragallols erhalten hatte. Der Äther gibt ein krystallisierendes Ammoniun

[1]) A G. Perkin und Hummel, Journ. chem soc 64, 1160 (1893), 6 817 (1895) — [2]) Böck, Wiener Monatshefte 23, 1008 (1902) — [3]) A. G. Perki Proceedings chem soc, Vol 23, 288 (1907)

alz, mit Kaliumacetat ein Kaliumsalz, $C_{16}H_{11}O_5K$, das glitzernde violette
Blättchen bildet. An der Luft wird es rasch zersetzt, eine Eigenschaft, welche
ie Kaliumsalze anderer Anthragallolderivate nicht zeigen.

Der Anthragalloldimethyläther B gleicht dem Körper A sehr, nur
t sein Ammoniumsalz in Alkohol leicht löslich (das von A nicht). Der
Schmelzpunkt liegt etwas höher, als früher angegeben, nämlich bei 230 bis 232°,
in Acetylderivat schmilzt bei 176 bis 178°. Mit Dimethylsulfat liefert
r den gleichen Trimethyläther wie der Körper A. Mit Kaliumacetat bildet sich
in schwer lösliches Salz.

Alizarin-o-methyläther. Diese interessante Substanz (Bd. I, S. 227,
r. 5) konnte bisher synthetisch nicht dargestellt werden. Bei derartigen
Versuchen bildet sich stets die m-Verbindung. Der Körper wird äußerst
icht, schon durch kochendes Barytwasser, hydrolytisch gespalten. Er schmilzt
ei 178 bis 179°, mit einer heißen Lösung von alkoholischem Kaliumacetat
ntsteht leicht ein schwer lösliches Kaliumsalz, $C_{15}H_9O_4K$. Acetylierung führt
um Acetylderivate, $C_{15}H_9O_4 . C_2H_3O$, vom Schmelzp 212°.

Bei der Behandlung mit Dimethylsulfat entsteht daraus der Alizarin-
imethyläther vom Schmelzp. 210 bis 212°. Blaßgelbe, glänzende Nadeln.
Er ist schon von Graebe[1]) dargestellt worden, die beiden Körper haben die
leichen Eigenschaften und sind identisch.

Hystazarinmonomethyläther. Auch diese Verbindung ist seinerzeit
us der Chaywurzel erhalten worden (Bd. I, S. 228), die damals gefundenen
Eigenschaften konnten bestätigt werden. Dimethylsulfat führt in einen Di-
ethyläther über, $C_{14}H_6O_2(O.CH_3)_2$, der, aus Alkohol und Essigsäure
rystallisiert, blaßgelbe, glänzende Nadeln bildet, die den Schmelzp. 235 bis 236°
esitzen. Der gleiche Körper konnte direkt aus Hystazarin gewonnen werden

Über die Identität des m-Oxyanthrachinons aus der Chaywurzel mit
em synthetischen Produkte kann kein Zweifel sein. Mit Dimethylsulfat
ethyliert entsteht daraus ein Monomethyläther, $C_{14}H_7O_2(O.CH_3)$ Er
ildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 192 bis 193°.

Der sogenannte Anthragalloldimethyläther C, der in nur sehr kleiner
Menge früher aus der Chaywurzel gewonnen worden war, konnte diesmal
ber nicht mehr erhalten werden.

Was nun die Konstitution der Anthragalloldimethyläther betrifft, so konnte
u ihrer Feststellung der Umstand benutzt werden, daß der Alizarin-o-
monomethyläther sich sehr leicht durch kochende Alkalien hydrolytisch spalten
äßt (s. oben). Wenn demnach in den beiden Anthragalloldimethyläthern eine
icht durch Alkalien entfernbare $CH_3$-Gruppe vorhanden ist, so kann dies einen
Fingerzeig für die Beurteilung der Konstitution abgeben, denn wenn beim Be-
andeln mit Alkalien eine $CH_3$-Gruppe abgespalten wird, so ist es offenbar
ine gewesen, welche in der o-Stellung zu einer Carbonylgruppe sich befand.

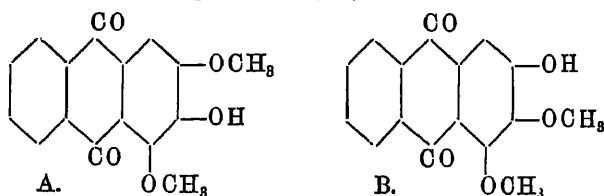
Als der Anthragalloldimethyläther A fünf Stunden lang im geschlossenen
Rohr mit 10proz. Kalilösung erhitzt worden war, wurde das Gemisch eines

[1]) Graebe, Ber. d. deutsch chem. Ges. 38, 152 (1905), Graebe u. Thode,
Ann d Chem. 349, 207 (1906).

Mono- und Dimethyläthers erhalten. Der Monomethyläther mußte aber na allen seinen Eigenschaften Methoxyalizarin sein (OH.OH $OCH_3$ = 1.2.3

Der Anthragalloldimethyläther B wurde erst durch fünfstündiges Erhitz mit Kalilauge auf 180° verändert, auch hierbei entstand ein Gemisch vo Mono- und Dimethyläther, der erstere hatte alle Eigenschaften des Methoxy purpuroxanthins (OH.$OCH_3$.OH = 1.2.3). Es geht daraus he vor, daß den beiden Anthragalloldimethyläthern die Formeln

A.: CO, CO, $-OCH_3$, $-OH$, $OCH_3$

B.: CO, CO, $-OH$, $-OCH_3$, $OCH_3$

zukommen.

Ganz ebenso wird auch in diesen Methyläthern eine zum Carbonyl orth ständige Methoxylgruppe leicht schon durch konzentrierte Schwefelsäure bei 10( abgespalten. Aus dem Anthragalloldimethyläther A entsteht dabei in reiner Form derselbe Monomethyläther wie mit Kalilauge (orangerote Nadel Schmelzp. 231 bis 232°). Der Körper ist zweifellos ein Methoxyalizari Der Äther B wird von Schwefelsäure schwieriger angegriffen, erst nach siebe stündigem Erwärmen wurde eine Substanz erhalten, die sich in Alkalien m grüner Farbe löste und nach allen Eigenschaften zweifellos Acetylanthra gallol war. Diese Ergebnisse beweisen, daß in dieser Verbindung kein Methoxylgruppe in der Stellung 3 (OH.OH.$OCH_3$ = 1.2.3) vorhande ist. Denn Perkin hat nachgewiesen, daß der Anthragalloldimethyläther m dem Methoxyl in der Stellung 3 gegen Schwefelsäure bei 100° vollkomme beständig ist.

## Chrysophansäure (Chrysophanol).

Chrysophansäure, der wichtigste Farbstoff der Rhabarberrhizom ist schon 1819 von Schrader in der Flechte Parmelia parietina au gefunden, aber erst von Rochleder und Held[1]) rein dargestellt worden. Vo diesen Forschern erhielt sie auch ihren Namen, von ὁ χρυσός, das Gold, un φαίνω, ich scheine Die Untersuchungen über die Bestandteile der Rhabarbe rhizome setzten ebenfalls schon früh ein[2]), doch gelang es erst Brandes[3]) un

[1]) Rochleder und Held, Ann. d. Chem u. Pharm 48, 12 (1843). — [2]) Frühere Untersuchungen Trommsdorf, Journ. d. Pharm 3, 1 Schrader Berliner Jahrb. 1807, S 123 Pfaff, Syst d Mat med 3, 23, 6, 30 Henry, Trommsdorf, Journ. d Pharm. 24, 2, 88. Hornemann, Berlin Jahrb. 1822, S. 252 Meißner, Trommsdorf, Journ d Pharm. 6, 29 Runge, Materialien zur Phytologie 2, 217. Peretti, Journ d Pharm. 14, 53 Ridolphi, Schweigers Journ 32, 490. Nani, Biblioth. univers. 33, 23 Carpenter, Castners Arch 8, 294 Baudin, Ann. de Chim 34, 19 Buchner und Herberger, Repert 1831, S. 337 Jonas, Arch d Pharm 9 (II 215 Henry, Pharm Centralbl. 1836, S 631. — [3]) Brandes, Ann. d Chem u Pharm 9, 85 (1834).

Geiger[1]), den Farbstoff des Rhabarbers in krystallisierter Form herauszubekommen Sie nannten den Körper „Rhabarbergelb“ und beschrieben ihn als „kleine, körnige und warzenförmig zusammengehäufte Krystalle“. Sie haben übrigens die Eigenschaften des Farbstoffs genau beschrieben. Geiger hielt das Rhabarbergelb für den wirksamen (abführenden) Bestandteil des Rhabarbers. Diese Arbeiten von Brandes und Geiger hat Dulk[2]) fortgesetzt und bestätigt, d. h. er nannte den von ihm isolierten Körper „Rhein“ und glaubte, Rhabarbergelb sei ein Umwandlungs-(Oxydations-)Produkt des ersteren Schloßberger und Döpping[3]) haben das Verdienst, die Identität des von ihnen ebenfalls in krystallisierter Form erhaltenen Farbstoffes mit der Chrysophansäure von Rochleder und Held nachgewiesen zu haben.

v. Thann[4]) und Grothe[5]) fanden die Verbindung in verschiedenen Rheum- und Rumexarten auf, von einer ganzen Zahl von Bearbeitern dieses Gebietes ist sie unter den Namen „Rhabarberbitter“, „Rheumnin“, „Lapathin“, „Rhumicin“ (als unreine Substanz) beschrieben worden. Einige dieser Bezeichnungen sind in der Folge für andere Rhabarberbestandteile angewandt worden[6]).

Hesse[7]) benutzte für seine Untersuchungen neuerdings die Wurzeln des chinesischen Rhabarbers (von Rheum officinale Baill). Diese Pflanze stammt aus dem südöstlichen Teile von Tibet und aus dem Westen und Nordwesten von China, wo sie teils wild wächst, teils angebaut wird[8]) Weil der Versand dieser Droge früher seinen Weg durch Rußland nahm, wurde dieser Rhabarber auch der „russische“ oder der „moskowitische“ genannt. Es muß dahingestellt bleiben, ob die Bezeichnung Rhabarber davon abzuleiten ist, daß diese Wurzel (= ῥα) in dem am Indus gelegenen Exportplatze Barbarike zum Verkauf und Versand gekommen ist, oder ob sie im Gegensatze zu der am Pontus gesammelten Droge „Rha-barbarum“ genannt wurde.

Vogel[9]) hat Chrysophansäure in den Sennesblättern und in der Rinde von Cassia Bijuga (Fedegosa do mato virgem) nachgewiesen, nach Limousin[10]), Aweng[11]) und Le Prince[12]) soll sie auch in der Rinde von Rhamnus frangula und Rhamnus Purshiana in Form eines Glykosides vorhanden sein, Angaben, die jedoch von Jowett[13]) bestritten werden.

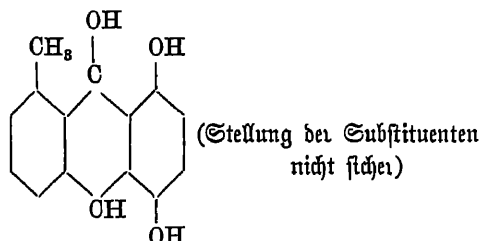
Eine der wichtigsten Entdeckungen auf diesem Gebiete machten Lieber-

[1]) Geiger, Ann. d Chem u Pharm. 9, 91 (1834). — [2]) Dulk, Arch. d. Pharm (II), 26 — [3]) Schloßberger und Döpping, Ann d Chem u Pharm 50, 196 (1844) — [4]) v Thann, ibid 107, 324 — [5]) Grothe, Chem. Centralbl. 1862, 107 — [6]) Vgl Tschirch und Cristofoletti, Arch d Pharm 243, 443 (1905) — [7]) Hesse, Ann. d. Chem. 309, 32 (1899). — [8]) Über die Stammpflanzen des chinesischen Rhabarbers A. Tschirch, Arch d Pharm 245, 680 (1907) Studien über den Rhabarber und seine Stammpflanze· A Tschirch, Verh d Österr. Pharm Ges, Wien 1904 — [9]) Vogel, Arch d Pharm. 1868 — [10]) Limousin, Journ de Pharm et de Chim 1885, p 80. — [11]) Aweng, Pharm. Centralh 1898, 776, Apoth.-Ztg. 15, 537 (1900), 17, 372 (1902). — [12]) Le Prince, Compt. rend 129, 60 (1899) — [13]) Jowett, Chemical examination of Cascara bark Papers of the Wellcome chemical research laboratories 1904, Nr 47

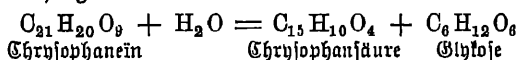
mann und Seidler[1]), sie fanden, daß Chrysarobin durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft in Chrysophansäure übergeht.

Chrysarobin ist zuerst von Attfield[2]) aus Goapulver mit Chloroform extrahiert worden, doch hielt er es für Chrysophansäure. In reiner Form wurde es aber erst von Liebermann und Seidler aus dem Goapulver dargestellt. Diese Forscher bewiesen aufs genaueste, daß Chrysophansäure nicht identisch mit Chrysarobin ist Das sog Goapulver stammt von einer in Brasilien heimischen Baumart Arariba oder Araroba und wurde von Bahia nach dem portugiesischen Goa gebracht. Chrysarobin ist sehr wahrscheinlich als Anthranol der Chrysophansäure (über die Konstitutionsformel der Chrysophansäure siehe Bd II, S. 116) zu bezeichnen und hat demnach die Formel

OH, $CH_3$, C, OH, OH, OH (Strukturformel)

(Stellung der Substituenten nicht sicher)

Färbende Eigenschaften besitzt das Chrysarobin nicht.

Ein Glykosid der Chrysophansäure, das Chrysophanein, $C_{21}H_{20}O_9$, hat Gilson[3]) aus dem chinesischen Rhabarber isoliert. Es kristallisiert aus 92 proz. Alkohol in gelben, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche undeutlich zwischen 242 bis 249° schmelzen. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Toluol, wenig löslich in Eisessig, leicht löslich in Pyridin. In Ammoniak ist es unlöslich, färbt aber die Flüssigkeit rot, in Natronlauge löst es sich mit rotbrauner Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es nach der Gleichung

$$\underset{\text{Chrysophaneïn}}{C_{21}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Chrysophansäure}}{C_{15}H_{10}O_4} + \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6}$$

zerlegt.

Was die älteren Darstellungsmethoden der Chrysophansäure aus Rhabarber betrifft, vgl Rochleder[4]), Warren de la Rue, H Müller[5]) Hesse[6]) extrahiert Rhabarberwurzel erschöpfend mit Äther und schüttelt das Extrakt mit Sodalösung aus, in die alkalische Lösung gehen Harze, Emodin, Rheïn und Rhabarberon, aus der ätherischen Lösung kristallisiert die Chrysophansäure in mehr oder weniger reiner Form aus. Sie wird durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol, Eisessig, Benzolpetroläthermischung rein erhalten, ist aber dann, wie Hesse zuerst gezeigt hat, noch nicht frei von Methoxyl

[1]) Liebermann und Seidler, Ann d Chem 212, 36. — [2]) Attfield, Pharm Journ 5, 721 (1875) — [3]) Gilson, Arch internat de Pharmakodynamie et de Therapie, Vol. XIV, p 487 (1905). — [4]) Rochleder, Ber d. deutsch chem Ges 2, 373. — [5]) Warren de la Rue und Müller, Jahresber 1857, S 516 — [6]) Hesse, Ann. d Chem 309, 32 (1899)

Tschirch und Cristofoletti[1]) ziehen die zerkleinerte Rhabarberwurzel (von Rheum Rhaponticum) zuerst mit 70 proz., dann mit 95 proz Alkohol aus

Die bei der Extraktion mit 70 proz. Alkohol erhaltenen, zu einem dünnflüssigen Extrakte eingedampften Perkolate zeigten die Eigenschaft, sich beim Durchschütteln mit Äther stark zu trüben und nach einiger Zeit einen stark gefärbten Niederschlag abzusetzen. Nach der sechsten Ausschüttelung traten keine Abscheidungen mehr ein Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, er war durch und durch krystallinisch

Die abgeschiedenen Krystalle bestehen aus dem Glykoside Rhaponticin, das sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Rhapontigenin spalten läßt.

Die beim Ausschütteln erhaltene ätherische Lösung wurde durch Destillation vom Äther befreit und der Rückstand mit 10 proz Sodalösung in der Kälte behandelt Hierbei bleibt die Chrysophansäure ungelöst, während die anderen Oxymethylanthrachinone in Lösung gehen Der Rückstand ist jedoch unrein Er wurde in 10 proz. Kalilauge gelöst, in die Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet. Die hierbei sich abscheidende Chrysophansäure wurde dann von neuem in Kalilauge gelöst und von neuem abgeschieden usf. Schließlich war die überstehende Flüssigkeit farblos. Die Chrysophansäure wurde darauf aus Benzol umkrystallisiert.

Sie bildet goldgelbe Blättchen und schmilzt (nach dem Trocknen bei 120°) bei 181 bis 182°. Sie löst sich nicht in Wasser und kalten Lösungen von Alkalicarbonaten, wohl aber in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther. Diese Lösungen färben tierische Faser intensiv gelb. In den Alkalihydraten löst sie sich kirschrot, Säuren fällen sie aus diesen Lösungen in gelben Flocken, Kalkwasser fällt kirschrote Flocken, ebenso Barytwasser beim Kochen. Ammoniak löst Chrysophansäure zunächst nicht, bei längerer Berührung geht sie jedoch mit kirschroter Farbe in Lösung, die nach 24 Stunden violettrot wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, Eisenchlorid färbt dunkelbraunrot.

Von verdünnter Salpetersäure wird Chrysophansäure nicht angegriffen, beim Erwärmen mit konzentrierter Säure entsteht, wie Liebermann und Giesel[1]) fanden, die Tetranitrochrysophansäure, $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$, gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln, die sich beim Schmelzen zersetzen Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure Im Gegensatz zur Chrysophansäure ist sie eine starke Säure, sie bildet Salze, die indessen schlecht krystallisieren

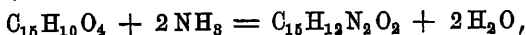
Erhitzt man Chrysophansäure mit starkem Ammoniak auf 200°, so entsteht eine Aminochrysophansäure, $CH_3 \cdot C_{14}H_5(OH).O_2.NH_2$ (Liebermann[2])

Die gleiche Verbindung ist von Hesse[3]) erhalten worden, als er Chrysophansäure unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit Ammoniak stehen ließ.

[1]) Tschirch und Cristofoletti, Arch d. Pharm 243 (1905) — [2]) Liebermann und Giesel, Ann. d. Chem 183, 175 — [3]) Hesse, l c

Die vom Ungelösten filtrierte Flüssigkeit wurde angesäuert, der Niederschlag Reinigung in das leicht lösliche Baryum- oder Strontiumsalz verwandelt, Salze wurden durch Mineralsäure zersetzt. Die Aminosäure stellt ein kirsch Pulver dar, sie löst sich in Alkalien mit prächtiger purpurvioletter Farbe Äther ist sie unlöslich, ziemlich leicht löslich aber in Alkohol und in Eis

Eine Diaminosäure, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, erhielt Liebermann, al Chrysophansäure mit nicht zu viel Ammoniak auf 150° erhitzte. Die bindung entsteht nach der Gleichung

$$C_{15}H_{10}O_4 + 2\,NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_2 + 2\,H_2O,$$

sie kann als Chrysophanimidammoniak aufgefaßt werden. Die S wird durch ihr Baryumsalz gereinigt, sie bildet in Alkalien und in Barytw lösliche Krystalle. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird si Ammoniak und Aminochrysophansäure gespalten.

Acetylchrysophansäureimid, $C_{15}H_8(C_2H_3O)NO_2$. Diese Verbin bildet sich beim Kochen der Diaminoverbindung mit Essigsäureanhydrid. Chloroform umkrystallisiert bildet sie violette, metallglänzende Nadeln. ist unlöslich in den meisten organischen Solventien, ausgenommen in Chlorof

Wie schon Hesse gefunden, ist die auf gewöhnlichem Wege gerei Chrysophansäure nicht vollkommen rein, sondern enthält mehr oder we große Mengen von Methoxyl. Auch Tschirch gibt an, daß seine bei schmelzende Säure (s. oben) noch 1,48 Proz. Methoxyl enthielt.

Oesterle[1]) hat vor kurzem die Reindarstellung der Chrysophansäure geführt. Er weist darauf hin, daß die Differenzen in den Schmelzpu dieser Säure, je nach den verschiedenen Bearbeitern, so große sind — sie wu zwischen 154 und 190° gefunden, daß sich die Frage aufdrängt, ob diese verschiedenem Material dargestellten Säuren wirklich identisch, oder ob es leicht isomere Verbindungen sind In diesem Sinne haben sich früher ei zuerst Liebermann[2]) und später Tschirch[3]) geäußert. Nachdem aber H den Methoxylgehalt der gewöhnlichen Chrysophansäure nachgewiesen hatte, l Tschirch und Heuberger[4]) gefunden, daß durch öfteres Umkrystallisierei Gehalt an Methoxyl zurückgeht. Den höchsten durch Umkrystallisieren errei Schmelzpunkt fand Hesse bei 188°, doch war auch in diesem Falle noc Gehalt von 0,36 Proz. Methoxyl nachzuweisen Grandis[5]) unter Chrysophansäure aus Chrysarobin der Sublimation und kam zum Sch punkt 190 bis 192°.

Tschirch und Heuberger versuchten die Chrysophansäure durch K mit Jodwasserstoffsäure von Methoxyl zu befreien, doch ohne nennensw Erfolg

Oesterle gelang es, dies Ziel zu erreichen, indem er die Chrysop säure mit Aluminiumchlorid behandelte.

[1]) Oesterle, Arch. f Pharm. 243, 434 (1905) — [2]) Liebermann, d. Chem 183, 179 (1876) — [3]) Tschirch, Ber. d pharm. Ges 8, 189 (189 [4]) Tschirch und Heuberger, Festschrift Prof Vogl, 1904, Arch d. Pharm. S 605 — [5]) Grandis, Jahresber. d. Chem. 1892, S. 1654.

Methoxylfreie Chrysophansäure. Zur Verseifung der Methoxylgruppen wird Chrysophansäure in Benzol gelöst, in die Lösung trägt man zwei Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid ein und erhitzt das Gemisch, das sich bald blau färbt, zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade. Das Benzol wird hierauf abgezogen, der Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und ausgewaschen. Zur Entfernung harzartiger Produkte, die ungelöst zurückbleiben, extrahiert man den Filterinhalt mit verdünnter Natronlauge und fällt die tief rot gefärbte alkalische Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen in Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Es entsteht dadurch ein roter, voluminöser Niederschlag, und aus dem Filtrate kristallisiert nach dem Einengen Chrysophansäure vom Schmelzp. 193°. Die weitere Reinigung geschieht am besten über das Acetat, welches dann durch längeres Kochen mit Natronlauge verseift wird. Die reine Chrysophansäure kristallisiert aus Benzol in goldglänzenden, braungelben Blättchen vom Schmelzp. 196°. Diesen Schmelzpunkt fand Gilson[1]) für eine aus Chrysophanein dargestellte Säure. Diese Säure enthält keine Methoxylgruppen mehr! Was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so stimmen die der methoxylfreien Säure mit denjenigen Angaben überein, welche die früheren Autoren darüber gemacht haben. Nur die Farbe der Substanz ist erheblich dunkler als die der methoxylhaltigen Verbindung.

Die Analysen der reinen Verbindung stimmen genau auf die Formel $C_{15}H_{10}O_4$. Diese Zusammensetzung steht übrigens schon seit geraumer Zeit sicher.

Tschirch und Cristofoletti[2]) schlagen jetzt vor, den Namen Chrysophansäure nur für die aus den Drogen isolierte Substanz anzuwenden, den reinen methoxylfreien Körper aber „Chrysophanol" zu nennen.

Monoacetylverbindung[3]), $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_4$. Löst man Chrysophansäure durch Erwärmen in Essigsäureanhydrid, läßt die Lösung 48 Stunden stehen und verdunstet dann das Anhydrid, so erhält man die Monoacetylverbindung. Durch Umkristallisieren aus Essigsäure gereinigt bildet sie schöne gelbe Nadeln, vom Schmelzp. 152°. Sie ist leicht in Alkohol löslich und gibt in dieser Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote, mit Kalilauge eine schön rote Färbung.

Diacetylverbindung, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Diese Verbindung, die schon von Liebermann durch Kochen der Chrysophansäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt worden ist, bildet blaßgelbe Blättchen, nach sehr häufigem Umkristallisieren schmilzt sie nach Oesterle bei 208°. In verdünnter Natronlauge löst sie sich nur allmählich mit roter Farbe, längeres Erwärmen verseift. Sie ist schwer in Äther, leicht in Eisessig löslich[4]).

Dibenzoylverbindung[5]), $C_{15}H_8(C_7H_5O)_2O_4$. Bildet, aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol kristallisiert, lange, unregelmäßig sechsseitige Prismen vom Schmelzp. 200°.

[1]) Gilson, l. c. — [2]) Tschirch und Cristofoletti, l. c. — [3]) Hesse, Ann. d. Chem. 309, 39. — [4]) Pilz, Jahresber. 1861, S. 392. Liebermann und Seidler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1607. — [5]) Warren de la Rue und Müller, Jahresber. 1862, S. 323.

Chrysophansäure-mono-methyläther, $C_{15}H_9O_3.(O.CH_3)$. Wie Oesterle gefunden hat, kann man die Methylierung der Chrysophansä mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kalilauge durchführen. Es sche sich dann ein Gemisch von unveränderter Säure, deren Mono- und Dimetl äther aus, neben dem Äther einer Substanz, deren Untersuchung noch nicht geschlossen ist. Zur Trennung dieses Gemisches wird die ausgeschiedene M mit verdünnter Natronlauge so lange ausgekocht, bis die jeweilen abfiltri Flüssigkeit kaum noch rot gefärbt ist. Aus der intensiv rot gefärbten La scheidet sich nach einiger Zeit der Monomethyläther in langen, zu Klum verfilzten Nadeln aus. Die Abscheidung des Chrysophansäuremonomethylätl aus der Lösung in Natronlauge wird durch Einleiten von Kohlensäure schleunigt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und durch Kochen in dünnter Natronlauge gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der Monomethylät aus. Die Flüssigkeit bleibt rot gefärbt und enthält neben unverände Chrysophansäure noch Monomethyläther gelöst. Dieses, durch Zusatz Säure ausgeschiedene Gemenge wurde wieder zur Methylierung verwen Zur Reinigung wurde der Monomethyläther wiederholt aus verdünnter Es säure und aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet hell orange gefärbte, konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe lösliche Nadeln, welche 204° schmelzen. Auch das über das Acetat gereinigte Produkt zeigt selben Schmelzpunkt.

Acetylmonomethylchrysophansäure. Entsteht beim Kochen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Citronengelbe Nadeln (aus Alko vom Schmelzp. 204 bis 205°.

Chrysophansäuredimethyläther, $C_{14}H_8O_2(OCH_3)_2$ Beim A kochen des durch die Methylierung gewonnenen Rohproduktes mit verdün Natronlauge bleibt der Chrysophansäuredimethyläther ungelöst zurück. Er jedoch noch mit einer Substanz gemengt, von welcher er ziemlich schwierig trennen ist Zur Reinigung wird der in Natronlauge unlösliche Rücks in Essigsäure gelöst, die Losung mit Wasser bis zur beginnenden Trüb versetzt und einige Zeit mit Blutkohle gekocht. Aus dem Filtrate scheiden beim Erkalten Krystalle ab, welche, wenn sie in derselben Weise mehr umkrystallisiert werden, schließlich gelbe Farbe besitzen. Mit der Lupe deutlich zu erkennen, daß die Krystallausscheidung nicht einheitlich ist, son aus feinen, heller gefärbten und derben, dunkler gefärbten Nadeln besteht. Trennung dieses Gemisches gelingt am schnellsten, wenn man in einer Misc von 70 Teilen 96 proz Alkohol und 30 Teilen Wasser durch Erwär löst, beim Erkalten der Losung bleibt der größere Teil des Chrysop säuredimethyläthers gelöst, während sich die begleitende Substanz, allerd immer noch mit Chrysophansäureäther gemischt, ausscheidet. Indem man ausgeschiedenen Anteil immer wieder in der Mischung von Alkohol und W auflöst und sich wieder abscheiden läßt, gelingt es, die beiden Substanzen einander zu trennen. Aus den alkoholischen Lösungen wird der Chrysophansä dimethyläther durch Wasserzusatz oder durch Eindampfen gewonnen und d

nehrmaliges Krystallisieren aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol gereinigt Er krystallisiert in ziemlich derben, gelborangefarbenen Nadeln und unterscheidet ich schon dadurch von der ihn begleitenden Substanz, welche unter denselben Bedingungen in langen, haarfeinen, wie Watte verfilzten Nadeln krystallisiert. Er löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol ınd Toluol, sowie in einer wässerigen Lösung von Pyridin, dagegen nur sehr venig in heißem Wasser, Äther oder Petroläther. Aus der alkoholischen Lösung vird er durch Zusatz von Petroläther zum größten Teile ausgefällt. In konentrierter Schwefelsäure löst sich der Chrysophansäuredimethyläther mit roter Farbe; der Schmelzpunkt liegt bei 195°.

Der Dimethyläther läßt sich, allerdings in schlechter Ausbeute, aus dem Monomethyläther durch Behandeln mit Natronlauge und Dimethylsulfat darstellen

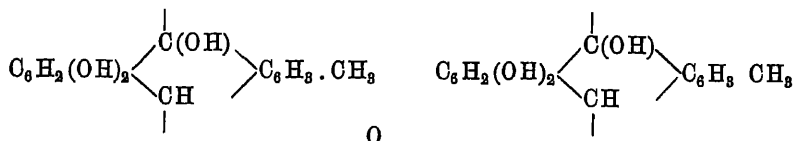
Wie schon erwähnt, führte Hesse den schwankenden Schmelzpunkt der Chrysophansäure auf einen Gehalt an Chrysophansäuremethyläther zurück. In der Tat wird der Schmelzpunkt der methoxylfreien Chrysophansäure durch Zusatz der Methyläther herabgedrückt Ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Chrysophansäure (Schmelzp. 196°) und Chrysophansäuredimethyläther Schmelzp. 195°) schmilzt bei 163 bis 164°, ein Gemisch von Chrysophansäure und dem Monomethyläther (Schmelzp 204°) besitzt den Schmelzp. 165°. Gegen die Annahme Hesses spricht der Umstand, daß Chrysophansäuredimethyläther in Natronlauge unlöslich, und der Monomethyläther schwer öslich ist Eine Chrysophansäure, welche erhebliche Beimengungen der Äther, amentlich des Dimethyläthers, enthält, sollte daher in Natronlauge nicht ollständig löslich sein Tatsächlich ist aber methoxylhaltige Chrysophansäure, uch wenn sie einen ganz niedrigen Schmelzpunkt besitzt, in Natronlauge vollständig löslich

Es scheint nun, daß die niedrig schmelzende Chrysophansäure, wie sie zu en von Oesterle ausgeführten Versuchen verwendet wurde, noch eine Substanz enthält, welche bei der Behandlung mit Dimethylsulfat ebenfalls methyliert ird und welche, wie bereits angedeutet wurde, nur schwierig von dem Chrysophansäuredimethyläther zu trennen ist. Diese Substanz krystallisierte in hellelben, langen, haarfeinen, biegsamen Nadeln vom Schmelzp. 224° Bei der Prüfung nach Zeisel wurden Werte gefunden, welche auf das Vorhandensein on drei Methoxylgruppen schließen lassen, und es liegt nahe, die Substanz als Trimethyläther eines Trioxymethylanthrachinones aufzufassen. Bestätigt sich diese Vermutung, so müßte man annehmen, daß die Chrysophansäure – wenigstens die aus Chrysarobin — von dem Mono- oder Dimethyläther ieser Substanz begleitet wird, und daß die Differenzen in den Schmelzpunkten uf diese Beimengung zurückzuführen sind. Bei der Darstellung der methoxyleien Chrysophansäure mittels Aluminiumchlorid ist sie wahrscheinlich durch en Zusatz von Petroläther entfernt worden.

Jowett und Potter[1]) sind der Ansicht, das methylierte Produkt, welches

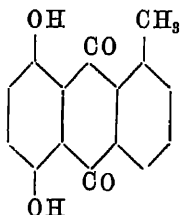
[1]) Jowett und Potter, Journ. chem. soc. 81, 1575 (1902)

Chrysophansäure aus Chrysarobin begleite, sei sehr wahrscheinlich der Methyläther des Dichrysarobins. Diese letztere Verbindung haben Jowett und Potter in kleiner Menge dem gewöhnlichen Handelschrysarobin mit Petroläther entzogen. Es hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}O_7$, und es wird ihm als wahrscheinlichste Formel:

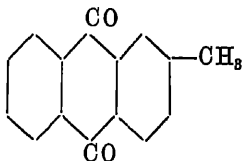
$$C_6H_2(OH)_2 \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_3 . CH_3 \quad O \quad C_6H_2(OH)_2 \left\langle \begin{matrix} C(OH) \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_3 \, CH_3$$

gegeben.

Gilson[1]) vertritt die Ansicht, der Rhabarberchrysophansäure sei „Rheochrysin", $C_{15}H_9O_4O . CH_3$, beigemengt und daß dadurch der Schmelzpunkt herabgedrückt wird.

Was nun die Konstitution der Chrysophansäure selbst betrifft, so sind Jowett und Potter[2]) der Ansicht, es sei die folgende Formel für sie als die wahrscheinlichste zu betrachten.

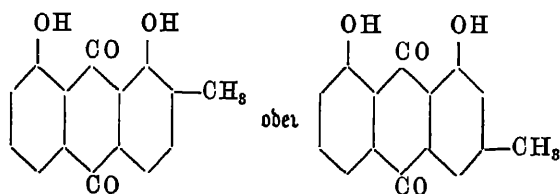
(Strukturformel: Anthrachinon-Gerüst mit OH und $CH_3$ oben, OH unten; CO, CO)

nach der sie ein Dioxymethylanthrachinon ist.

Gegen diese Formel aber spricht erstens die Tatsache, daß, wie schon Liebermann[3]) gezeigt hat, und wie Jowett und Potter[4]) sogar selbst nachgewiesen haben, Chrysophansäure bei der Zinkstaubdestillation $\beta$-Methylanthracen liefert, also ein Abkömmling des $\beta$-Methylanthrachinons

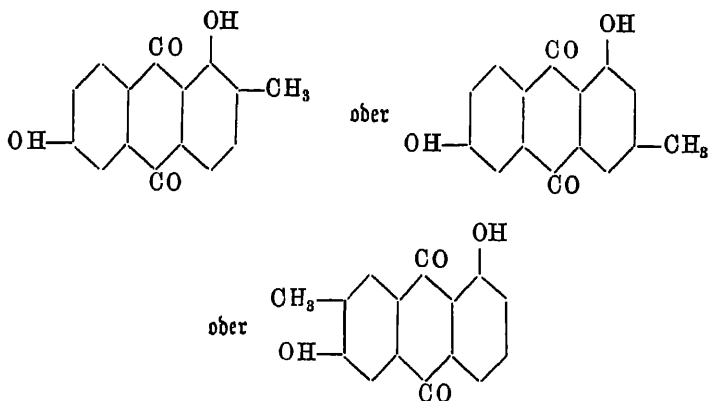
(Strukturformel: Anthrachinon mit CO, CO und —$CH_3$)

ist. Zweitens läßt sich gegen die Auffassung der Chrysophansäure als Methylchinizarin einwenden, daß die Homologen der Anthrachinonreihe meist ähnliche Eigenschaften besitzen, die Chrysophansäure aber keine Ähnlichkeit mit dem Chinizarin zeigt. Liebermann und Giesel[5]) neigen zur Ansicht, daß die

[1]) Gilson, l. c., S. 495. — [2]) Jowett und Potter, Journ. chem. soc. 1903, S. 1328. — [3]) Liebermann, Ann. d. Chem. 183, 169 (1876). — [4]) Jowett und Potter, Journ. chem. soc. 1902, S. 1528. — [5]) Liebermann und Giesel, Ann. d. Chem. 183, 190 (1876).

Chrysophansäure eher Beziehungen zum Chrysazin besitzt, so daß ihr möglicherweise die Konstitution

oder

zugeschrieben werden könnte. Welche Auffassung die richtige ist, wurde bis jetzt experimentell noch nicht entschieden. Da für das Chrysazin die Stellungen 1,8 und 1,6 in Betracht kommen, so wären für die **Chrysophansäure** vielleicht noch folgende Formeln möglich [1]:

oder

oder

Die leichte Methylierbarkeit einer Hydroxylgruppe läßt vermuten, daß eine der beiden OH-Gruppen $\beta$-ständig ist.

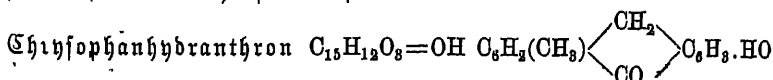
Beim Glühen der Chrysophansäure mit Zinkstaub entsteht 2-**Methylanthracen** (**Liebermann**).

Wie schon erwähnt, geht **Chrysarobin** durch Oxydation seiner alkalischen Lösung an der Luft in Chrysophansäure über. Es kann aber auch umgekehrt Chrysophansäure durch Reduktion in Chrysarobin zurückverwandelt werden.

Diese Reduktion ist zuerst von **Liebermann** [2] ausgeführt worden, indem er die Säure in 15 Teilen Eisessig auflöste, 3 Teile Zinn dazu fügte und nun in das kochende Gemisch allmählich rauchende Salzsäure eintrug. Die schwach hellgelb gewordene Lösung wurde filtriert und mit dem fünffachen Volumen Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abgepreßt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Die hellgelben Blättchen schmolzen bei 196°. Ein Acetylderivat zeigte den Schmelzp. 230 bis 231°.

[1] Privatmitteilung von Prof. Oesterle. — [2] **Liebermann**, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 436.

Liebermann hielt jedoch dieses Reduktionsprodukt nicht für Chrysarobin sondern für ein mit ihr isomeres Produkt

Chrysophanhydranthron $C_{15}H_{12}O_3 = OH\ C_6H_2(CH_3) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3.HO$

Den gleichen Körper erhielt Hesse[1]) durch Kochen der Chrysophansäure mit Jodwasserstoff vom spez. Gew 1,7, ferner aus Rumicin[2]) (eine mit Chrysophansäure isomere Substanz $C_{15}H_{10}O_4$, aus Rumex nepalensis vom Schmelzp 186 bis 188°, vielleicht mit Chrysophansäure identisch, da ähnliche Schmelzpunkte für diese oft gefunden wurden) nach demselben Verfahren.

Jowett und Potter[3]) dagegen, welche Chrysophansäure mit Jodwasserstoff behandelten, erhielten glatt Chrysarobin, vom Schmelzp. 204°, es gab ein Acetylderivat, das bei 234 bis 235° schmolz. Sie halten deswegen Liebermanns Chrysophanhydranthron für identisch mit Chrysarobin.

Dem steht nun wiederum entgegen, daß Hesse[4]) Chrysophanhydroanthron aus Chrysarobin gewinnt, indem er dieses mit rauchender Salzsäure auf 140° erhitzt, besser aber noch beim Erhitzen von 1 Teil Chrysarobin mit 10 Teilen Jodwasserstoffsäure (spez Gew. 1,7), während zwei Stunden auf 130 bis 140°.

Das so erhaltene Hydroanthron, das aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol oder aus Benzol in kleinen, blaßgelben Blättchen krystallisiert, ist in diesen Lösungsmitteln schwerer löslich als Chrysarobin. Es schmilzt bei 205 bis 210°, sein Diacetylderivat bei 238 bis 240°.

Durch Oxydation seiner alkalischen Lösung mit Luft geht das Hydroanthron in Chrysophansäure über (Schmelzp 188°), doch bilden sich dabei viele harzige Nebenprodukte. Wie man sieht, bedarf die Frage, ob Chrysophanhydroanthron mit Chrysarobin identisch ist oder nicht, noch weiterer Klärung.

### Die färbenden Eigenschaften der Chrysophansäure.

Die Ausfärbungen[5]) wurden mit reiner, methoxylfreier und mit käuflicher[6]) Chrysophansäure auf Wolle ausgeführt

I. Reine Chrysophansäure.

| Ungebeizte Wolle | Al-Beize | Cr-Beize |
|---|---|---|
| Citronengelb | rötliches Gelb | schmutziges Gelb |

II. Käufliche (methoxylhaltige) Chrysophansäure.

| Seide, 1,5 proz Ausfärbung | Wolle, 1 proz. Ausfärbung |
|---|---|
| Citronengelb | reines Citronengelb |

[1]) Hesse, Ann d. Chem 284, 194 — [2]) Derselbe, ibid 291, 306 (1896) — [3]) Jowett und Potter, l. c., S 1584. — [4]) Hesse, Ann d Chem. 309, 60 (1899) — [5]) Ausgeführt von H. Rupe Der Verfasser verdankt der Freundlichkeit des Herrn Prof. Oesterle eine Probe reiner Chrysophansäure. Ihre Menge genügte leider nicht zu quantitativen Ausfärbungen. — [6]) Von C. A. F Kahlbaum bezogen

Gebeizte Wolle.

| Al | Cr | Sn | Fe |
|---|---|---|---|
| Rotorange | kräftige Rostfarbe | blasses Lachsrot | helles Braun |

Die mit der methoxylhaltigen Chrysophansäure erhaltenen Ausfärbungen sind durchweg kräftiger und reiner als die mit der reinen Säure erzeugten [1]).

## Farbstoff der Morindaarten.

### Morindon und das Glykosid Morindin.

Im Jahre 1848 isolierte Anderson [2]) aus der Wurzelrinde von Morinda citrifolia L. (Rubiaceen) durch Extraktion mit Alkohol eine kristallisierende Substanz, welcher er die Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$ und den Namen Morindin erteilte. Dieselbe Substanz wurde später auch in der Wurzelrinde anderer Morindaarten, die unter der Bezeichnung Soranji und Mang-Koudou in Indien zu Färbereizwecken verwendet werden, aufgefunden und wiederholt untersucht (Bd. I, S. 229, 231)

Schon Anderson fand, daß beim Schmelzen des Morindins ein kristallinisches Sublimat entsteht. Er gab diesem Körper den Namen Morindon und wies auf die große Ähnlichkeit zwischen Morindin und Ruberythrinsäure einerseits und Morindon und Alizarin andererseits hin.

Rochleder [3]), der selber kein Morindin in Händen hatte, schloß aus den Beobachtungen Andersons, daß Morindin mit Ruberythrinsäure identisch sei, und daß ein Unterschied zwischen den beiden Substanzen nur insofern bestehe, als sich Morindin aus heißem Wasser gallertartig, Ruberythrinsäure dagegen in kristallinischen Flocken ausscheidet. Diese Annahme Rochleders schien durch Versuche von Stockes [4]) bestätigt zu werden. Auf Grund spektralanalytischer Vergleiche der Lösungen in Äther und in Natriumcarbonat glaubte auch Stockes Morindon als identisch mit Alizarin annehmen zu dürfen.

Auch Stenhouse [5]) teilt diese Ansicht, aber ohne einen weiteren experimentellen Nachweis zu führen. Dagegen machte er die Beobachtung, daß Morindin nicht nur beim Schmelzen, sondern auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Morindon liefert.

Im Gegensatz zu Stockes fand Stein [6]), daß das aus Morindin abgespaltene Morindon in seinem spektralanalytischen und chemischen Verhalten vom Alizarin abweicht. Er fand ferner, daß die Farbe der Baryumverbindung

[1]) Jedenfalls ist die Angabe in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie 3, 452 (1897) zu berichtigen „Chrysophansäure färbt nicht gebeizte Zeuge" — [2]) Anderson, Ann d Chem u. Pharm 71, 216 — [3]) Rochleder, Wien akad Ber. 7, 810, Ann d. Chem u Pharm 82, 205, Journ. f prakt Chem. 56, 85, Pharm Zentralbl 1852, S 358, Jahresber. d Chem 4, 548 (1851) — [4]) Stockes, Jahresber d Chem 17, 543 (1864), Journ chem soc 2 (2), 333 — [5]) Stenhouse, Jahresber d Chem 17, 543 (1864) — [6]) Stockes und Stein, Journ f. prakt. Chem. 97, 234 (1866), Jahresber d Chem 19, 645 (1866)

des Morindins von der des ruberythrinsauren Bariums vollständig verschieden ist, und daß sich Morindin von Ruberythrinsäure schon durch den Gehalt an Krystallwasser unterscheidet[1]) Stein kam zum Schlusse, daß Morindin keineswegs mit Ruberythrinsäure identisch sei, daß aber Morindin, wie die Ruberythrinsäure, Glykosidnatur besitzt. Er verfolgte die Spaltung des Morindins quantitativ und erhielt bei der Spaltung durch Sublimation 45,39 Proz., bei der Spaltung durch Hydrolyse mit Salzsäure 51,23 Proz Morindon, Zahlen, aus denen noch keine Schlüsse über die Zusammensetzung des Morindins gezogen werden konnten.

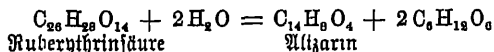
Thorpe und Greenall[2]) führten die hydrolytische Spaltung von Ruberythrinsäure und Morindin vergleichend nebeneinander aus und fanden, daß bei der Spaltung der Ruberythrinsäure 42,1 Proz. unlöslicher Rückstand[3]) (Alizarin), bei der des Morindins 48,5 Proz. (Morindon) entsteht

Diese Resultate bringen die Verschiedenheit der beiden Substanzen klarer zum Ausdruck als die Ergebnisse der Elementaranalyse, aus deren Zahlen sich ebensogut die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ (Ruberythrinsäure), als die von Anderson für das Morindin aufgestellte Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$ ableiten läßt. Dem Spaltungsprodukte des Morindins, dem Morindon, erteilten Thorpe und Greenall die Struktur eines Trihydroxymethylantrachinons von der Formel $C_{15}H_{10}O_5$, das aber von dem aus Rhabarber dargestellten Emodin derselben Bruttoformel verschieden ist.

Thorpe und Smith[4]) führten die Untersuchung des Morindins weiter. Sie bestätigten, daß bei der Hydrolyse des Morindins 48,4 Proz. Morindon entstehen und fanden, daß Morindon bei der Destillation mit Zinkstaub Methylanthracen vom Schmelzp. 190 bis 191° liefert. Durch Chromsäure wird daraus Anthrachinonmonocarbonsäure vom Schmelzp. 278 bis 280° gebildet. Versuche, Morindon mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, ergaben Oxalsäure, führten also, wie schon Stein für die Oxydation mit Salpetersäure gezeigt hatte, zur vollständigen Zerstörung des Moleküls. Aus ihren Untersuchungen leiten Thorpe und Smith für das Morindin die Formel $C_{26}H_{28}O_{14}$ ab, eine Formel, welche mit der der Ruberythrinsäure übereinstimmt

Mit der näheren Untersuchung des Morindons haben sich Perkin und Hummel[5]) befaßt. Sie wiesen durch Acetylierung die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen nach und charakterisierten den bei der Destillation des Morindons mit Zinkstaub entstehenden Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 196 bis 197° als β-Methylanthracen.

[1]) Die Krystallwasserbestimmungen Steins führten nicht zu übereinstimmenden Resultaten, die erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 2,8 bis 5,4 Proz — [2]) Thorpe und Greenall, Journ. chem. soc 51, 52 (1887), Jahresber. d Chem. 40, 2299 (1887). — [3]) Die Zersetzungsgleichung

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2H_2O = \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4} + 2C_6H_{12}O_6$$

verlangt 42,5 Proz Alizarin. — [4]) Thorpe und Smith, Journ chem. soc 53, 171 (1888), Jahresber d. Chem. 41, 2363 (1888). — [5]) Perkin und Hummel, Journ chem. soc. 65, 851, Jahresber. d. Chem. 1894, S. 1851.

Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen ergeben, daß Morindin Glykosidnatur besitzt, und daß dem durch hydrolytische Spaltung des Morindins gebildeten Morindon die Struktur eines Trioxy-$\beta$-methylanthrachinones zukommt. Als sicher darf ferner angenommen werden, daß Morindin mit Ruberythrinsäure nicht identisch ist[1]), trotzdem die Zusammensetzung des Morindins noch nicht mit ausreichender Schärfe festgelegt ist (Nach Oesterle und Tisza.)

Die bisher für das Morindin aufgestellten Formeln sind: $C_{28}H_{30}O_{15}$ (Anderson), $C_{26}H_{28}O_{14}$ (Thorpe und Smith), $C_{27}H_{30}O_{15}$ (Schmidt, Lehrbuch d. pharm. Chem., 4. Aufl., Bd. II, S. 1711).

Eine neue, sehr eingehende und genaue Untersuchung der Morindinbestandteile verdanken wir Oesterle und Tisza[2]). Als Material wurde Morinda citrifolia (Soranji, Bd. I, S. 229) benutzt, das von Buitenzorg bezogen worden war.

Zur Darstellung des Morindins wurde die grob zerkleinerte Rinde mit 90 proz. Alkohol ausgezogen. Aus den ersten, heiß kolierten, braunrot gefärbten Auszügen schied sich beim Erkalten ein braunroter, zum Teil harzartiger, zum Teil kristallinischer Niederschlag von rohem Morindin aus. Die folgenden Auszüge zeigten hellere Farbe und lieferten nur geringe Ausscheidungen. Aus den letzten, nur noch schwach gelb gefärbten Auszügen konnte bei genügender Konzentration oft schön kristallisierendes, fast reines Morindin gewonnen werden.

Das rohe Morindin wurde durch Umkristallisieren, zuerst aus 50 proz., dann aus 70 proz. Alkohol gereinigt.

Morindin scheidet sich aus 70 proz. Alkohol in feinen, konzentrisch angeordneten, hellgelben, schwach bitter schmeckenden Nadeln aus. Die Kristallisationen sind außerordentlich voluminös. Aus heißem Wasser kristallisiert Morindin schlecht, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich meist als gallertartige Masse aus.

Morindin ist unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Xylol und Pyridin Weniger leicht löslich ist es in verdünntem und noch weniger in absolutem Alkohol. Aus wässerigen oder alkoholischen Lösungen wird Morindin durch alkalische Erden, basisches Bleiacetat und Aluminiumsalze in voluminösen Flocken als roter Lack ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen eine dunkelbraune Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Morindin mit purpurroter, in Salzsäure mit gelber, in Salpetersäure mit dunkelbrauner Farbe. In verdünnten Säuren ist es unlöslich

In Alkalien löst sich Morindin sehr leicht mit roter Farbe. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung wird durch Morindin nicht reduziert.

[1]) Die Angabe, daß Morindin mit Ruberythrinsäure identisch sei, taucht hin und wieder in der Literatur auf. Vgl Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 10. Aufl, 2, 577 (1905) — [2]) Oesterle und Tisza, Arch d. Pharm. 245, 534 (1907).

Wird Morindin im Kapillarröhrchen erhitzt, so beginnt es bei 235° z sublimieren und schmilzt bei 245° zu einer braunroten Flüssigkeit, welche b 247° siedet. Es entwickeln sich dabei braunrote Dämpfe, die sich zu lange Nadeln kondensieren und im Röhrchen bleibt eine voluminöse Kohle zurück.

Stein glaubte seinerzeit annehmen zu müssen, Morindin enthalte Krystall wasser, da es beim Trocknen einen Gewichtsverlust erleide. Indessen rührt da wie Oesterle und Tisza zeigten, nur davon her, daß Morindin hygroskopisc ist, es enthält jedoch kein Krystallwasser.

Spaltung des Morindins. Durch Emulsin wird Morindin nich gespalten, ebenso wenig durch Hefe Durch Erhitzen mit Wasser unter Dru auf 100° wird Morindin nicht zerlegt und auch durch Elektrolyse konnte kein Spaltung erzielt werden. Durch Alkalicarbonate wird Morindin, selbst b anhaltendem Erhitzen der Lösungen nicht verändert, beim längeren Kochen mi kaustischen Alkalien tritt jedoch Spaltung ein. Konzentrierte Schwefelsäur bewirkt bei längerer Einwirkung schon in der Kälte die Spaltung und seh leicht wird die Spaltung herbeigeführt durch Erhitzen der alkoholischen Lösun mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure.

Bei der quantitativen Spaltung durch Erwärmen mit verdünnte Schwefelsäure wurden im Mittel erhalten 45,5 Proz. Morindon un 60,42 Proz. Zucker, während die Zersetzungsgleichung $C_{27}H_{30}O_{15} + H_2O$ $= 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$. 45,44 Proz. Morindon und 60,61 Proz Zucker verlangt.

Nonacetylmorindin, $C_{27}H_{21}O_{15}(CO.CH_3)_9$. Die Acetylierung de Morindins gelingt nur mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin Dabei entsteht kein Zucker, eine Glykosidspaltung tritt also nicht ein.

Der Körper krystallisiert leicht aus verdünnter Essigsäure in kurzen dicken hellcitronengelben Nadeln. Aus einem Gemische von Pyridin und Wasse scheidet es sich in orangegelb gefärbten Nadeln aus Der Schmelzpunkt lieg bei 236°.

In Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther, Eisessig und Pyri din ist Acetylmorindin leicht löslich Weniger leicht löst es sich in Methyl alkohol, in Äther und Petroläther ist es vollständig unlöslich.

Bei den Versuchen, Acetylmorindin zu verseifen, erfolgte vollständig Spaltung zu Morindin, Zucker und Essigsäure, beim Verreiben mit konzentrierte Schwefelsäure verläuft diese Spaltung quantitativ.[1]

Nonabenzoylmorindin, $C_{27}H_{21}O_{15}(CO.C_6H_5)_9$. Die Benzoylierun des Morindins wurde in Pyridinlösung vorgenommen. Das Rohprodukt wurd zuerst durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroïn, dann durch Um krystallisieren aus Essigester gereinigt. Das Benzoat kann auf diese Weis in kurzen, derben, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten werden. Sein Farbe ist bedeutend heller als die des Acetats. Der Schmelzpunkt lieg bei 186°.

[1]) Liebermann und Bergami, Ber d. deutsch. chem. Ges 31, 661 (1898)

Morindinbenzoat ist leicht löslich in Essigäther, Benzol, Chloroform, Toluol, Xylol, sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Petroläther, völlig unlöslich in Wasser.

Durch kalte konzentrierte Schwefelsäure wird Morindinbenzoat gelöst und allmählich gespalten, ebenso durch Kochen mit Alkalien oder verdünnten Säuren.

## Spaltungsprodukte des Morindins.

Zucker. Die von der Hydrolyse des Morindins mit Schwefelsäure herrührende saure Lösung wurde mit Bleicarbonat von der Säure befreit und im Vakuum verdunstet.

Auf diese Weise erhielt man eine dicke, zähe, gelbbraune Masse, in welcher keine krystallinischen Ausscheidungen zu bemerken waren. Diese Masse wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, von ungelöst gebliebenen Verunreinigungen durch Filtration getrennt und im Vakuumexsikkator verdunstet. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis die konzentrierte wässerige Lösung fast farblos erschien. Nach dem Eintrocknen zeigten sich schließlich Krystalle des Zuckers, die aber, der geringen Menge wegen, von dem anhängenden Sirup nicht befreit werden konnten. Sie bilden schön ausgebildete, farblose Würfel und sind in Wasser, Alkohol und Methylalkohol leicht löslich.

Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung wird diese unter Bildung eines Silberspiegels reduziert. Fehlingsche Lösung wird ebenfalls reduziert.

Der Zucker drehte bei 20° 2,2° nach links ($d = 1{,}019$, Rohrlänge $= 1$ dm). Mit Hefe ist der Zucker nicht vergärbar.

Thorpe und Smith haben die Vermutung ausgesprochen[1]), daß im Morindin ein Molekül Pentose neben einem Molekül Hexose vorhanden sei[2]). Es konnte jedoch weder die Bildung von Furfurol nachgewiesen, noch die Phloroglucinreaktion erhalten werden[3]).

Das Osazon dieses Zuckers bildet (aus verdünntem Alkohol krystallisiert) gelbe, in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und verdünntem Pyridin leicht lösliche gelbe Nadeln vom Schmelzp. 197°. Das Einwirkungsprodukt von $\alpha$-Benzylphenylhydrazin entsteht in glänzenden, gelblichen, in Äther, Alkohol und Methylalkohol löslichen Nadeln, die bei 140 bis 141° schmelzen.

[1]) Thorpe und Smith, l c 175 — [2]) Eine aus einer Pentose und einer Hexose bestehende Biose hat Vongerichten im Apiin nachgewiesen. — [3]) Das negative Resultat spricht nach den Erfahrungen von Vongerichten noch nicht gegen die Anwesenheit einer Pentose Apiose, eine Pentose ($\beta$-Oxymethylerythrose), welche mit d-Glykose das Disaccharid des Apiins bildet, liefert weder Furfurol, noch zeigt sie die Phloroglucinreaktion Vongerichten, Ann. d Chem 321, 71, Bd II, S 14

## Der Farbstoff Morindon.

Morindon scheidet sich bei der Hydrolyse des Morindins als unlöslicher Niederschlag aus und wird schon nach wenigen Kristallisationen aus 70 proz Alkohol rein erhalten.

Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in Form eines feinen, rotbraunen, metallisch-bronzeähnlich glänzenden Kristallpulvers aus. Aus Toluol kristallisiert es in kurzen, derben, gekrümmten, fächerförmig angeordneten Nadeln von zinnoberroter Farbe. Durch Sublimation erhält man es in langen, orangeroten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 272°.

Morindon ist in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Xylol, Toluol, Cymol, Pyridin und Eisessig leicht löslich, unlöslich in Petroläther und in Wasser. Durch Eisenchlorid wird eine Lösung von Morindon grünschwarz gefärbt.

In Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure ist Morindon mit blauvioletter Farbe löslich. Die alkalische Lösung wird auf Zusatz von Kaliumcarbonat rötlich und verblaßt langsam. Aus einer ammoniakalischen Lösung scheiden sich allmählich blauviolette Flocken aus. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Barytwasser, so fällt das Bariumsalz als flockiger, kobaltblauer Niederschlag aus, durch Alaunlösung entsteht ein roter Lack.

Morindon, $C_{15}H_{10}O_5$, das nach Thorpe und Greenall die Struktur eines Trioxymethylanthrachinones hat, ist mit keinem der bisher bekannt gewordenen Trioxymethylanthrachinone identisch.

Da die bisher vorgenommenen Oxydationsversuche mit Morindon (mit Salpetersäure und Permanganat) zu keinem Ergebnis geführt hatten, versuchten Oesterle und Tisza die Kalischmelze, doch konnte auch auf diesem Wege kein faßbares Produkt erhalten werden

Die Reduktion des Morindons durch Destillation mit Zinkstaub ist von Thorpe und Smith, sowie von Perkin und Hummel ausgeführt worden. Sie erhielten, wie schon erwähnt, einen Kohlenwasserstoff, den sie als β-Methylanthracen bezeichneten und aus welchem durch Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon-β-monocarbonsäure dargestellt werden konnte. Nach diesen Ergebnissen darf Morindon als ein Derivat des β-Methylanthracens betrachtet werden.

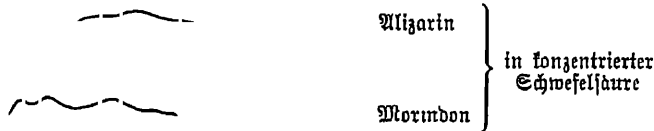
Das spektralanalytische Verhalten des Morindons hat bei früheren Untersuchungen dazu geführt, Morindon mit Alizarin zu identifizieren Dieser Irrtum ist ohne Zweifel dadurch entstanden, daß die Versuche in alkalischer, alkoholischer und ätherischer Lösung vorgenommen worden sind Zu spektralanalytischen Untersuchungen von Derivaten des Anthrachinons besser geeignet als derartige Lösungen sind aber, wie Kostanecki und Liebermann[1]) festgestellt haben, die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure

Morindon in ammoniakalischer Lösung[2]) Die Lösung in Ammoniak ist blau gefärbt, mit einem Stich ins Violette Die sehr verdünnte Lösung erscheint im durchfallenden Lichte schwach rötlich und zeigt zwei Absorptionsbänder Das erste

[1]) Ann. d. Chem 240, 293 — [2]) Die Versuche wurden von Tschirch mit dem von ihm zur Veränderung der Schichtendicke eingerichteten Spektralapparat vorgenommen (Arch d Pharm 1884, S. 129)

egt zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0{,}605\,\mu$ und $\lambda = 0{,}630\,\mu$, am dunkelsten vischen $\lambda = 0{,}610$ und $\lambda = 0{,}620\,\mu$ Das zweite liegt zwischen $\lambda = 0{,}560\,\mu$ und $= 0{,}590\,\mu$ Bei erhöhter Schichtendicke werden die Bänder, die ungefähr die gleiche ntensität zeigen, dunkler, es tritt ein drittes Band zwischen $\lambda = 0{,}525\,\mu$ und $= 0{,}545\,\mu$ auf Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke erscheint bei durch-illendem Lichte die Flüssigkeit lebhaft rotviolett Es werden alle drei Bänder, be-nders aber das erste und zweite dunkler, und es tritt zwischen ihnen eine Trübung n Auch jetzt noch bleibt das dritte Band matt gegenüber den beiden anderen rhöht man die Schichtendicke noch weiter, so fließen zunächst Band zwei und drei isammen und dann vereinigt sich auch dieses mit Band eins, so daß schließlich ein ·eites, gegen Blau verwaschen verlaufendes, nunmehr bis ungefähr $\lambda = 0{,}500\,\mu$ ichendes Band liegt Dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 0{,}650\,\mu$ und $= 0{,}700\,\mu$ und schwach Blau um $\lambda = 0{,}450\,\mu$ durch.

Morindon in Alkohol Die Farbe der Lösung ist orangegelb. Dünne chichten absorbieren das Blau und Violette. Bei Steigerung der Schichtendicke, enn die Absorption der brechbareren Spektrumhälfte bis $\lambda = 0{,}525\,\mu$ vorgerückt t, tritt ein aus zwei Teilen bestehendes verwaschenes Band zwischen $\lambda = 0{,}560\,\mu$ nd $\lambda = 0{,}625\,\mu$ hervor, welches zwischen $\lambda = 0{,}560\,\mu$ und $\lambda = 0{,}585\,\mu$ dunkler scheint Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke tritt zwischen diesen Bändern und r Endabsorption Trübung ein nnd dicke Schichten lassen nur das Rot zwischen $= 0{,}630\,\mu$ und $\lambda = 0{,}680\,\mu$ durch

Morindon in konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung ist blauviolett färbt Bei dünner Schicht erscheinen zwei matte Bänder, das eine zwischen $= 0{,}620\,\mu$ und $\lambda = 0{,}650\,\mu$, das andere zwischen $\lambda = 0{,}565\,\mu$ und $\lambda = 0{,}590\,\mu$, wie ein drittes, sehr mattes Band zwischen $\lambda = 0{,}510\,\mu$ und $\lambda = 0{,}535\,\mu$. Bei teigerung der Schichtendicke werden die Bänder dunkler Es verschmilzt zunächst and zwei und drei. Das breite Band liegt dann zwischen $\lambda = 505\,\mu$ und $= 0{,}590\,\mu$ undeutlich begrenzt. Das erste Band liegt nun zwischen $\lambda = 0{,}610\,\mu$ ıd $\lambda = 0{,}650\,\mu$. Blau und Violett werden durchgelassen. Bei weiterer Erhöhung

r Schichtendicke fließen alle drei Bänder zu einem breiten Absorptionsbande zu-mmen, welches dann von $\lambda = 0{,}580\,\mu$ bis zu $\lambda = 0{,}650\,\mu$ reicht, gegen das blaue ıde undeutlich begrenzt Dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 0{,}660\,\mu$ und $= 0{,}710\,\mu$ durch

Wie diese Beobachtungen ergeben, zeigt Morindon sowohl in ammoniakalischer ısung als auch in der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure drei charakteristische änder Der Unterschied zwischen Alizarin kommt beim spektroskopischen Vergleich r schwefelsauren Lösungen klar zum Ausdruck

Triacetylmorindon, $C_{15}H_7O_5(CO.CH_3)_3$, wurde schon von Perkin ıd Hummel dargestellt Es entsteht durch kurzes Erhitzen von Morindon it Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und kristallisiert aus Eisessig in inen zitronengelben Nadeln vom Schmelzp. 222° Triacetylmorindon ist in lkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Xylol und Eisessig leicht löslich, in Petrol-

äther und in Wasser unlöslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es schon in der Kälte, durch Alkalien erst beim Erhitzen zerlegt.

Morindontrimethyläther, $C_{15}H_7O_2(O.CH_3)_3$. Wird eine stark alkalische Morindonlösung mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt oder am Rückflußkühler erwärmt, so wird der größte Teil des Morindons vollständig oder partiell methyliert. Das Methylierungsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Kalilauge ausgekocht Das vollständig methylierte Morindin bleibt dabei ungelöst.

Morindontrimethyläther scheidet sich aus Essigäther beim Erkalten der heißen Lösung als feines, goldgelbes, glänzendes Krystallpulver, vom Schmelzp 229°, aus. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, sehr wenig löst er sich in heißem Wasser, in kaltem Wasser ist er völlig unlöslich

## Die färbenden Eigenschaften des Morindons[1]).

Dem Glykoside des Morindons, dem Morindin, kommt nur geringes Färbevermögen zu. Es wird aber beim anhaltenden Kochen mit oxydierten Beizen zerlegt, so daß das abgespaltene Morindon zur Wirkung gelangt.

Die auf Baumwolle auf den sogenannten „Scheurerschen Streifen" erhaltenen Ausfärbungen zeigen keine großen Verschiedenheiten. Auf Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Zinn werden schmutzig blaßviolette Töne erzeugt. Andere Beizen wurden in Nüancen ausgefärbt, die sich einerseits von blaß Violett nach Blauviolett, andererseits von blaß Violett nach Braun abstufen:

Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Zinn

blaß Violett.

| Chrom, Kupfer, Wismut, Germanium, Cerium, Thorium, Yttrium | Abstufungen von blaß Violett bis stark Blauviolett | Blei, Mangan, Eisen | Abstufungen von blaß Violett bis Schokoladenbraun |
|---|---|---|---|

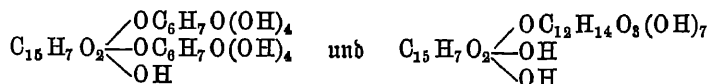
Zirkon und Thallium werden rotviolett, Tonerde orangerot und Uran graugrün gefärbt

Wird die Baumwolle mit Türkischrotöl behandelt, so fallen die Ausfärbungen viel schöner aus Morindon erzeugt alsdann auf Tonerde Färbungen, die vom lebhaften Orange bis Scharlach variieren, auf Eisen grauviolette bis dunkelviolette oder sogar bis schwarze Töne, auf einem Gemisch von Eisen und Tonerde entsteht eine rotviolette Farbe

[1]) Die färbenden Eigenschaften der Morinda citrifolia, der „Soranji" und der Morinda umbellata „Mang Kudu" sind schon Bd I, S 231, 234 mitgeteilt worden

Wird Wolle oder Seide mit Morindonlösung gekocht, so erhält man ein schönes Orange, das aber bei der Seifung sofort in Violett übergeht.

Die Frage, in welcher Weise die Konstitution des Morindins in Bezug auf die Bindung des Zuckerrestes zu deuten ist, kann mit Sicherheit noch nicht entschieden werden. Dadurch, daß die Hydrolyse Zucker mit den Reaktionen der Monosen liefert, wird nicht ausgeschlossen, daß das Morindin den Zucker in Form einer Biose enthält. Der Zerfall in Monosen erklärt sich leicht durch die mit der Hydrolyse verbundene Inversion. Es sind somit für das Morindin die beiden nachstehenden Formeln in Betracht zu ziehen:

$$C_{15}H_7O_2\begin{cases}OC_6H_7O(OH)_4\\OC_6H_7O(OH)_4\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad C_{15}H_7O_2\begin{cases}OC_{12}H_{14}O_3(OH)_7\\OH\\OH\end{cases}$$

Beide entsprechen der empirischen Formel und beide erklären die Bildung des Nonacetyl- und des Nonabenzoylderivats. Die eine Formel enthält ein, die andere enthält zwei Phenolhydroxyle neben den Zuckerhydroxylen. Die Versuche, die Zahl der freien Phenolhydroxyle zu ermitteln und damit zu entscheiden, welche der beiden Formeln dem Morindin zukommt, blieben ohne Erfolg. Es gelang nicht, reine Salze des Morindins oder ein Phenylurethan darzustellen.

Für die Annahme, daß im Morindin zwei freie Phenylhydroxyle sich befinden und daß der Zuckerrest als Hexobiose mit dem dritten Hydroxyl verbunden ist, spricht die Tatsache, daß Morindin Beizen, wenn auch nicht kräftig, anfärbt.

In neuester Zeit wurden die Bestandteile von Morinda citrifolia von Oesterle[1]) noch einmal untersucht, wobei noch ein Trioxymethylanthrachinon gefunden wurde. Gemäß den Angaben von Anderson kochte Oesterle das zerkleinerte Holz mit Alkohol aus. Aus den eingeengten Extrakten schied sich nach einiger Zeit eine braune Masse aus, die mit 70proz. Alkohol behandelt wurde. Doch konnten weder aus der durch Abkühlen noch durch Eindampfen stark gefärbten Flüssigkeit Krystalle erhalten werden.

Da Morindin bei der Hydrolyse mit Säuren Morindon liefert, und dieses an der blauvioletten Farbe, mit der es sich in Alkalien löst, leicht zu erkennen ist, so wurde ein Teil der verdünnten alkoholischen Lösung mit Säure gekocht und mit Alkali übersättigt. Eine blauviolette Färbung war dabei nicht bemerkbar. Auch in dem heiß bereiteten wässerigen Auszug des Holzes konnte kein Morindin nachgewiesen werden.

Die alkoholischen Auszüge des Holzes wurden nun vollständig eingedampft, das trockene Extrakt zog man mit Chloroform aus. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb eine dunkelbraune Masse, die am Rückflußkühler mit Benzol ausgekocht wurde. Eine nicht unbeträchtliche Menge harzartiger Substanzen konnte, da sie ungelöst blieb, dadurch entfernt werden. Beim Einengen der Benzollösung wurden krystallinische Ausscheidungen erhalten, die aber

[1]) Oesterle, Arch. d. Pharm. 245, 287 (1907).

noch stark mit Harz vermengt waren. Löst man die aus Benzol ausgeschieden unreinen Krystalle in Eisessig und fügt der siedenden Lösung vorsicht Wasser zu, so gelingt es, schwarzes Harz auszuscheiden, und man erhält eine anscheinend reinen Körper, der aus Eisessig in schönen gelbroten Nadeln kr stallisiert. Die weitere Reinigung erfolgt am besten so, daß man die aus Ei essig gewonnenen Krystalle durch Kochen in konzentrierter, später in ve dünnter Kaliumcarbonatlösung löst. Aus der tiefrot gefärbten Lösung scheide sich beim Erkalten Krystalle aus, welche mit Kaliumcarbonatlösung g waschen und wieder aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert wurde Das Umkrystallisieren wurde solange wiederholt, bis die über den Krystalle stehende Lauge nicht mehr stark gefärbt war. Schließlich wurde aus Eisess krystallisiert.

Auf diese Weise konnten lange, goldig glänzende, bräunlich gelbe Krystal erhalten werden, welche bei 216° schmolzen. Die Krystalle lösen sich in kon zentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit Ammoniak entsteht eine rö lich gelbe Lösung, aus der sich die Substanz allmählich wieder ausscheidet. I kochender Alkalilauge löst sich die Substanz mit gelbroter Farbe, aus diese Lösungen scheiden sich beim Erkalten rote Niederschläge aus und zwar amorph au Natronlauge, krystallinisch aus Kalilauge. Barytwasser färbt in der Kälte ohr zu lösen gelb, beim Kochen entsteht eine rot gefärbte Lösung. Doch scheide sich aus ihr unter allmählicher Entfärbung rote Flocken aus.

Der Analyse nach ist die Substanz ein Monomethyläther eines Trioxy methylanthrachinones von der Formel $C_{16}H_{12}O_5$, nach Zeisels Metho wurde ein $O.CH_3$ ermittelt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefe er ein Acetylderivat (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 184 bis 185°.

Körper derselben Zusammensetzung sind von A. G. Perkin un Hummel aufgefunden worden in der Chay-Wurzel[1]) (Bd. I, 225), in de Rinde von Morinda umbellata[2]) (Bd. I, 231) und in der Rinde von Ventilag madraspatana[3]) (Rhamnac.) (Bd. I., 237). Von den Verbindungen aus de beiden erstgenannten Drogen unterscheidet sich der aus dem Morindahol dargestellte Methyläther ganz bestimmt. Mit dem Trioxymethylanthrachinon monomethyläther aus Ventilago hat er dagegen einige Eigenschaften gemei so namentlich den Schmelzpunkt des Diacetylderivates. Nach Perkin un Hummel schmilzt die Diacetylverbindung bei 185 bis 186°, der Mono methyläther selbst bei 200°. Da, wie auch Perkin und Hummel hervorhebe die Reindarstellung der Substanzen aus Ventilago madraspatana ziemli umständlich und mit Schwierigkeiten verknüpft war, ist die Möglichkeit nic ausgeschlossen, daß der Schmelzpunkt infolge geringer Verunreinigung etwa herabgedrückt wurde. Die Angabe von Perkin und Hummel, daß sich de Äther mit roter Farbe in Alkalien löst, spricht nicht gegen die Identität de beiden Substanzen. Bei nur ganz geringen Verunreinigungen löst der Äthe sich in Alkalien in der Kälte statt mit gelber, mit roter Farbe.

[1]) A. G. Perkin u. Hummel, Journ. chem. soc. 63, 1160. — [2]) Die selben, ibid. 65, 851. — [3]) Dieselben, ibid. 65, 940.

Erwärmt man den Methyläther kurze Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure auf 60°, so entsteht ein in gelbroten Nadeln vom Schmelzp 268° kristallisierender Körper, ein Trioxymethylanthrachinon.

## Aloin und Aloeemodine. Rheïn usw.

Von den neueren Untersuchungen über Aloe und die aus dieser Droge zu erhaltenden Verbindungen: Emodine, Aloinrot, Rhein usw., seien folgende mitgeteilt[1]). (Bd. I, S. 219, 221 bis 225)

### Darstellung der Emodine aus Aloe usw.

Tschirch und Pedersen[2]) stellten aus dem Barboloin des Handels und auch aus der Barbados- und Kap-Aloe selbst einen Körper dar, welcher in seiner Zusammensetzung und in vielen Eigenschaften mit dem Emodin übereinstimmt, und der deshalb von ihnen als Aloeemodin (Schmelzp 216°) bezeichnet wurde. Sie beobachteten, daß Aloinlösungen, welche vollständig von Emodin befreit worden waren, nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft wieder die Emodinreaktion gaben. Es lag daher nahe, die Bildung von Emodin aus Aloin einer gelinden Oxydationswirkung zuzuschreiben. Die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, lieferten kleine Mengen einer Substanz, deren Schmelzpunkt dem des Aloeemodins nahe liegt und deren Eigenschaften und Spektralreaktionen mit denen des Aloeemodins übereinstimmen

Tschirch und Pedersen versuchten auch eine Spaltung des Aloins auszuführen. Sie behandelten zu diesem Zwecke eine 5proz. Lösung von Aloin in Alkohol mit Salzsäuregas Indessen führten diese Arbeiten zu keinem Ergebnisse.

Rochleder und Czumpelik[3]) haben schon früher die Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Aloinlösungen studiert. Sie erzielten eine Spaltung des Aloins in Zucker und in einen gelben kristallisierbaren Körper, den Rochleder zuerst für Aloetin hielt, später aber als mit Rottlerin identisch bezeichnete.

Da die Beobachtung Rochleders durch die Versuche von Tschirch und Pedersen nicht bestätigt wurde, nahm Oesterle[4]) die Versuche mit einigen Modifikationen wieder auf.

Zu einer Lösung von 50 g Aloin, welches vorher durch Extraktion mit Äther vollständig von Emodin befreit worden war, in 1000 cm³ 96proz. Spiritus wurden 200 cm³ konzentrierte wässerige Salzsäure zugefügt, die Mischung erhitzte man 18 bis 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rück-

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung der Literatur über diesen Gegenstand bringt Tschirch, Pharmazeut Post 1904, Nr 17 bis 19. — [2]) Tschirch und Pedersen, Archiv d Pharmazie 1898, S. 206 Pedersen, Inaugural-Dissertation, Bern 1898 — [3]) Rochleder und Czumpelik, Jahrb d Chem 1863, S 598. Chem Zentralbl. 1863, S 606 und 1866, S. 29 Wien akad Ber 44 [2], 493, 47 [2], 119. — [4]) Oesterle, Arch. f. Pharm 237 [2], 81, 699 (1899).

flußkühler Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich nach tagelangem St
ein dunkelrotbrauner Bodensatz ab, nach längerem Stehen erhält man
stallinische Substanzen.

Unterwirft man diesen Körper nach dem Auswaschen mit Alkohol
Wasser der Sublimation, so sublimiert unter teilweiser Verkohlung ein
orange gefärbtes Produkt, das zum größten Teil aus ziemlich langen Na
besteht vom Schmelzp 235 bis 237°. Der Körper löst sich ziemlich schw
in Äther und Spiritus; schüttelt man die ätherische Lösung mit wässer
Ammoniak, so erteilt sie diesem die prachtvoll kirschrote Färbung, welche Tsch
als für die Oxymethylanthrachinone (wenigstens für die seither aus Pflo
isolierten [1]) charakteristisch bezeichnet und die unter dem Namen Bornträge
Reaktion [2]) bekannt ist

Zur Reinigung wird das scharf getrocknete Reaktionsprodukt mit sieden
Toluol extrahiert und die Toluollösung einige Minuten mit Blutkohle ge
Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Toluollösung feine, gelborange gef
Nädelchen aus. Auch durch Extraktion des Rohproduktes mit Chlorof
Aufnehmen des Chloroformextraktes mit siedendem Toluol und Entfärben
Blutkohle gelangt man zu einem reinen Körper

Die auf diese Weise gewonnene Substanz wurde mehrmals abwechseln
weise aus Toluol und aus Eisessig umkrystallisiert und zeigte nach dem Tro
bei 120 bis 150° den Schmelzpunkt von 224°. Sie hatte die Zusam
setzung $C_{15}H_{10}O_{5}$.

Diesem Verhalten entsprechend tritt denn auch keines der syntheti
Oxymethylanthrachinone mit roter Farbe aus Äther in Ammoniak über.
Monooxymethylanthrachinon geht, da in Ammoniak unlöslich, überhaupt

---

[1]) Mit Rücksicht auf ihr Verhalten zur Bornträgerschen Reaktion
Tschirch neuerdings eine Reihe synthetisch dargestellter, der Sammlung
v Kostanecki in Bern entnommener Oxymethylanthrachinone geprüft und gefu
daß sich diese anders als die aus den Pflanzen dargestellten (Chrysophans
Emodin, Aloeranthin, Rhein) verhalten Tschirch teilt darüber folgendes mit

| | Konzentrierte Schwefelsäure | Ammoniak |
|---|---|---|
| m Monooxymethylanthrachinon . | gelbrot | unlöslich |
| Methylalizarin (2·3 4 Dioxymethylanthrachinon) | kirschrot | braunrot |
| Methylchinizarin (1 2 4 Dioxymethylanthrachinon) | himbeerrot | unlöslich |
| α-Methylanthragallol (Trioxymethylanthrachinon) . | kirschrot mit einem Stich ins Gelbe | nach und nach violett |
| β Methylanthragallol . | rotbraun | schmutzig graut violett |

[2]) Vgl Ber. d. pharm. Ges 1898, S 174

in diese über, und die Methylanthragallole geben, wenn man ihre ätherischen Lösungen mit Ammoniak schüttelt, blaue Ammoniaklösungen. Die Spektren der blauen ammoniakalischen Lösungen des o- und p-Methylanthragallols sind einander sehr ähnlich. Beim o-Methylanthragallol z. B. sieht man drei Bänder, alle drei undeutlich begrenzt und verwaschen Band I, ungefähr zwischen $\lambda = 0{,}640$ bis $\lambda = 0{,}680\,\mu$ (also bei C Fraunhofer) durch einen Schatten mit Band II verbunden, das zwischen $\lambda = 0{,}570$ und $\lambda = 0{,}600\,\mu$ (also bei D Fraunhofer) liegt und ein Band III ungefähr zwischen $\lambda = 460$ und $\lambda = 0{,}510\,\mu$.

Extrahiert man das durch Einwirkung auf Aloin erhaltene Produkt am Rückflußkühler mit Chloroform, so bleibt ein schwarzvioletter Körper zurück, der einige Ähnlichkeit mit dem von Tschirch und Pedersen dargestellten Alonigrin zeigt. Er löst sich leicht und fast vollständig in Alkalien mit rotbrauner Farbe und läßt sich aus diesen Lösungen durch Säuren in dunkelbraunen Flocken wieder ausfällen. Kocht man diesen schwarzen Körper mit alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die Lauge kirschrot.

Zur Darstellung eines Acetylderivates kochte Oesterle die gereinigte Substanz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflußrohr Das Reaktionsprodukt fällte er mit viel Wasser, und reinigte es durch Umkrystallisieren aus Eisessig mit Tierkohle.

Der Schmelzpunkt dieses bei 120° getrockneten Körpers liegt zwischen 177 bis 178°. Er bildet hellgelbe Nadeln.

Die Analysen stimmten auf die Formel eines Diacetylderivates, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_5$.

Der Körper löst sich mit blaßgelber Farbe in heißem Spiritus und fast farblos in Äther Schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak so bleibt dieses anfänglich farblos, färbt sich aber rasch rot und die Färbung nimmt an Intensität fortwährend zu. In kaltem verdünnten Ammoniak ist das Acetylderivat fast unlöslich, beim Erhitzen nimmt das Ammoniak Rotfärbung an. Es ist sehr leicht löslich in heißem Wasser und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe.

Nach den Untersuchungen von Liebermann kommt die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ dem Emodin, einem Trioxyanthrachinon, zu und auch Tschirch und Pedersen haben für das aus der Aloe isolierte Aloeemodin die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ aufgestellt.

Tschirch und Pedersen geben an, daß der Schmelzpunkt des Aloeemodins bei 216° liegt. Krystallisiert man aus Barbadosaloe dargestelltes Emodin aus Toluol mehrmals unter Zusatz von Tierkohle um, so steigt der Schmelzpunkt nach Oesterle auf 223 bis 224°, die Farbe des Körpers ist dann gelborange.

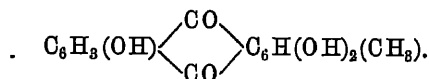
Um die Identität des mit Salzsäure erhaltenen Emodins mit dem Aloeemodin selbst zu zeigen, wurde letzteres acetyliert. Schmelzpunkt (175,5°) und alle anderen Eigenschaften der Acetylverbindung stimmten vollkommen mit denen des oben beschriebenen Diacetylderivates überein. Ebenso ergab die von Tschirch ausgeführte spektralanalytische Untersuchung die volle Identität der beiden Emodine.

Rochleder hat den durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin stehenden Körper als identisch mit Rottlerin betrachtet. Rottlerin, das schon durch seine Farbe von dem Emodin unterscheidet, schmilzt bei 191 191,5° und das Diacetylrottlerin bei 130 bis 135°; es kann daher von e Identität von Rottlerin mit dem Körper, der durch Einwirkung von S säure auf Aloin erhalten wurde, nicht die Rede sein.

Sowohl Rochleder als auch Kosmann beobachteten eine Zu abspaltung beim Kochen des Aloins mit verdünnten Säuren. Die Richti dieser Beobachtung wurde vielfach bestritten und die Auffassung, daß Aloin glykosidartige Natur besitze, fand zahlreiche Gegner

Oesterle hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen, doch gelang ihm nicht, in den nach seinem Verfahren der Aloespaltung abfallenden alkohol salzsauren Mutterlaugen irgend einen Zucker aufzufinden.

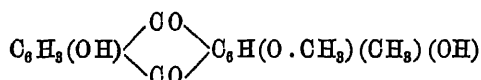
Léger[1]) ist es gelungen, Barbaloin sowohl als Isobarbaloin d Natriumsuperoxyd bei Wasserbadtemperatur zu Aloeemodin zu oxydieren Richtigkeit dieser Tatsache wird übrigens von Jowett und Potter[2]) bestrit Léger faßt das Aloeemodin als Methylisoxychrysazin auf. Nach Oeste gibt diese Verbindung, obgleich sie drei Hydroxyle enthält, nur ein Diace derivat. Léger hat infolgedessen das Tetrachloraloeemodin acetyliert dabei ein Triacetylderivat erhalten. Demnach ist das Aloeemodin, drei Hydroxyle enthält, als Methylisoxychrysazin aufzufassen, wobei al dings die Stellung der Substituenten noch nicht ganz sicher ist·

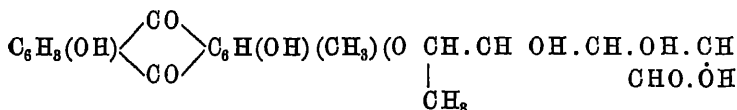
$$C_6H_3(OH)\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_2(CH_3).$$

Erhitzen mit Zinkstaub führt die Substanz in einen Kohlenwasserstoff über, durch Chromsäure zu Anthrachinoncarbonsäure oxydiert wird Er schm bei 208,7°.

Sowohl Tetrachlorbarbaloin als Tetrachlorisobarbaloin werden durch N triumsuperoxyd in dasselbe Tetrachlormethylisoxychrysazin, $C_{15}H_6O_5$( übergeführt; es bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, orangerote Nad welche, wasserhaltig, bei 228 bis 231° schmelzen, die Verbindung gibt ein T acetylderivat (blaßgelbe Nadeln, Schmelzp 270 bis 271°, aus Acetonchlorofo umkrystallisiert) Ebenso liefert das Tetrabrombarbaloin bei der Oxydation ein Methylalkohol in zinnoberroten Nadeln krystallisierendes Tetrabrommeth isoxychrysazin, $C_{15}H_6O_5Br_4$, vom Schmelzp. 264 bis 266°. Nataloin u Homonataloin liefern bei der Natriumsuperoxyd-Oxydation das gleiche Meth nataloemodin, $C_{16}H_{12}O_5$. Es bildet, aus Methylalkohol umkrystallisi blaß orangegelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 238° liegt, es ist sublimier und löst sich in Alkalien mit orangegelber, in Schwefelsäure mit schön viole Farbe. Bei der Zinkstaubreduktion wird dieser Körper zu einem in Blättc mit grünlichem Reflex krystallisierenden Kohlenwasserstoff verwandelt, währ

[1]) Léger, Compt. rend. acad. scienc 134, 1111 (1902) — [2]) Jowett u Potter, Journ. chem. soc. 1905, S. 881.

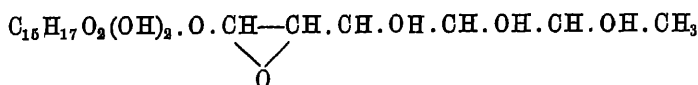
Erhitzen mit Salzsäure auf 170° ihn in Nataloemodin, $C_{15}H_{10}O_5$, verwandeln soll. Dieser letztere Körper bildet, aus Methylalkohol krystallisiert, dunkelorangerote Nadeln vom Schmelzp. 220,5°, Alkali löst mit violetter, Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Verbindung hat vielleicht die Formel·

$$C_6H_3(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H(O.CH_3)(CH_3)(OH)$$

Bei der Oxydation der Aloine mit Natriumsuperoxyd entstehen aber nach Léger[1]) neben Methylisoxychrysazin noch Ameisensäure und ein Zucker. Dieser letztere ist eine Methylaldopentose, Barbaloin und Isobarbaloin sind also wahrscheinlich aufzufassen als ein unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstandenes Kondensationsprodukt von Methylisoxychrysazin mit einer Methylaldopentose.

$$C_6H_3(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H(OH)(CH_3)(O\ \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH\ OH.CH.OH.CH.OH.\underset{\displaystyle CHO.\dot{O}H}{CH})$$

Die Formel des Barbaloins ist demnach $C_{21}H_{20}O_9$, die des Chlorbarbaloins· $C_{21}H_{16}O_9Cl_4$ und die des Acetylchlorbarbaloins $C_{21}H_{11}O_9Cl_4(C_2H_3O)_5$

Beim Barbaloin ist der Zuckerrest in der 1- oder 4-Stellung, beim Isobarbaloin wahrscheinlich in der Stellung 6 fixiert (vgl auch Bd. II, S. 141).

Sowohl Barbaloin als Isobarbaloin erscheinen demnach als Isomere des Frangulins. Während aber dieses durch Säuren als wahres Glykosid gespalten werden kann, ist das mit jenen nicht der Fall, wie (siehe oben) Oesterle noch neuerdings zeigte. Die Konstitution des Frangulins ist demnach wohl die folgende

$$C_{15}H_{17}O_2(OH)_2.O.CH\!-\!\!-\!CH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CH_3 \quad (\text{CH und CH verbunden durch } O)$$

Die Aloine sind optisch aktiv.

| | | |
|---|---|---|
| Barbaloin, in Essigester . . | $p = 0{,}9416 - 0{,}9476$, | $[\alpha]_D = -\ 10{,}4°$ |
| „ „ Wasser . . | $p = 1{,}061$, | $[\alpha]_D = +\ 21{,}4°$ |
| Isobarbaloin, in Essigäther | $p = 0{,}9073$, | $[\alpha]_D = -\ 19{,}4°$ |
| „ „ Wasser sehr schwach rechtsdrehend | | |
| Nataloin, in Essigester . | $p = 0{,}5580$, | $[\alpha]_D = -107{,}7°$ |
| Homometaloin, in Essigester | $p = 0{,}5053$, | $[\alpha]_D = -112{,}6°$ |

Oesterle hat ferner gezeigt, daß das Emodin aus der Aloe nicht identisch, sondern isomer ist mit dem aus der Frangularinde. Es ging dies

[1]) Léger, Compt rend. acad d. scienc. 134, 1584

aus einem genau durchgeführten Vergleiche der chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Körper hervor. Frangulaemodin ist identisch mit dem Emodin aus Rhabarber, Aloeemodin identisch mit dem Emodin aus Senna[1]).

Zur Darstellung des Emodins aus der Frangularinde zog Oesterle diese kalt mit verdünntem Ammoniak aus und fällte den Auszug mit Salzsäure. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit Spiritus extrahiert, die alkoholische Lösung einige Zeit mit Salzsäure erhitzt und hierauf mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde scharf getrocknet und mit heißem Toluol ausgezogen. Es bleibt dabei ein braunroter Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde, aus dem Toluol scheidet sich das Emodin in dunkelgefärbten Krusten ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Toluol unter Zusatz von Blutkohle wird das Emodin immer heller und kann schließlich aus Eisessig in ziemlich langen, seideglänzenden Nadeln von rotoranger Farbe erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieses Frangulaemodins liegt bei 250°

Reinigt man das Aloeemodin durch abwechslungsweises Umkrystallisieren aus Toluol und aus Eisessig unter Zusatz von Blutkohle, so krystallisiert es in kleinen Nädelchen von gelboranger Farbe vom Schmelzp. 223 bis 224°. Aloeemodin aus dem Acetat dargestellt, zeigt ebenfalls die gelborange Farbe und schmilzt bei 222 bis 223°.

In verdünntem Ammoniak lösen sich die beiden Emodine mit roter Farbe mit Blaustich, und zwar ist der Blaustich bei der Lösung des Frangulaemodins besonders deutlich wahrzunehmen. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden die beiden Emodine ebenfalls intensiv rot gefärbte Lösungen und auch hier zeigt die Lösung des Frangulaemodins einen deutlicher hervortretenden Blaustich als die des Aloeemodins. Gießt man die kalt bereiteten Emodinschwefelsäurelösungen in Wasser, so erteilt Frangulaemodin dem Wasser eine goldgelbe, Aloeemodin hingegen eine grüngelbe Färbung Nach einiger Zeit scheiden sich in beiden Flüssigkeiten Flocken aus und die Flüssigkeit wird farblos

Erhitzt man die tiefrot gefärbten Lösungen von Aloeemodin und von Frangulaemodin in verdünnter Kalilauge mit etwas Ammoniumpersulfat, so wird die Färbung immer heller, bis die Lösungen schließlich vollständig entfärbt sind.

Eine ammoniakalische Lösung des Emodins wird durch Ammoniumpersulfat unter den gleichen Umständen nicht entfärbt, sondern wird trübe.

Sehr leicht lassen sich die beiden Emodine auf folgende Weise voneinander unterscheiden.

Man erhitzt sie einige Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure Bringt man nun mittels eines Glasstabes einige Tropfen dieser Schwefelsäuremischungen in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht bei Frangulaemodin eine kirschrote, bei Aloeemodin hingegen eine deutlich violette Färbung

[1]) Oesterle, Privatmitteilung.

Gießt man das Reaktionsprodukt von Aloeemodin und Schwefelsäure in Wasser, so entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich, namentlich wenn die freie Säure beinahe entfernt ist, in Wasser etwas löst. Erschöpft man den Niederschlag mit heißem Alkohol, so bleibt ein Rückstand, der sich in Ammoniak mit prachtvoll blauvioletter Farbe löst.

Durch Salzsäure werden aus dieser Lösung braune Flocken gefällt, die sich in Ammoniak wieder tief blauviolett lösen [1]).

Auch gegen Barytwasser zeigen die beiden Emodine verschiedenes Verhalten. Übergießt man einige Krystalle von Frangulaemodin mit kaltem Barytwasser, so färben sich die Krystalle sofort dunkel, und die Flüssigkeit nimmt nach wenigen Sekunden eine intensiv kirschrote Färbung an. Behandelt man Krystalle von Aloeemodin in derselben Weise, so färben sich die Krystalle ebenfalls dunkel, die Flüssigkeit hingegen wird kaum rosa.

In ihren Derivaten zeigen die beiden Emodine ebenfalls einige Verschiedenheiten.

Das Acetylderivat des Aloeemodins ist schon oben beschrieben.

Kocht man Aloeemodin eine Stunde mit Propionsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure, so erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153°.

Die Analysen lassen vorläufig keine Entscheidung zu zwischen den Formeln eines Mono-, Di- oder Tripropionylderivates.

[1]) Das spektralanalytische Verhalten dieser Lösung, sowie das der Lösungen, wie sie beim Übersättigen des Schwefelsäurereaktionsgemisches der beiden Emodine mit Ammoniak entstehen, wurde von Prof. Tschirch geprüft.

„Blauviolette ammoniakalische Lösung. Bei verdünnter Lösung erscheint ein schwach und undeutlich begrenztes Band zwischen $\lambda = 0{,}600$ und $0{,}550\,\mu$, das sich mit steigender Schichtendicke gegen Blau hin verbreitert. Während bei geringer Schichtendicke das ganze Blau und Violett durchgelassen wird, tritt in dicker Schicht eine Abschwächung des Violetts hervor. In dieser Schichtendicke erscheint die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte rotviolett. Vergrößert man die Schichtendicke, so verbreitert sich das Band rechts von D durch einen breiten Randschatten gegen Blau hin und dieser Schatten legt sich allmählich neben das Blau. Dicke Schichten lassen daher nur rot durch."

Aloeemodin mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, Reaktionsgemisch mit Ammoniak übersättigt.

„Bei mittlerer Schichtendicke, wo die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte lebhaft rot mit Stich ins Violette erscheint, findet man ein breites Absorptionsband, das zwischen 0,59 und 0,49 $\mu$ liegt, besonders gegen Blau hin mit verwaschenem Rande."

Reaktionsgemisch von Frangulaemodin, mit Ammoniak übersättigt.

„Bei mittlerer Schichtendicke, wo die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte orange erscheint, sieht man ein beiderseits undeutlich begrenztes Band zwischen 0,56 und 0,47 $\mu$. Das Band ist also gegenüber der von Aloeemodin herrührenden Flüssigkeit gegen Blau verschoben und es wird gelb durchgelassen, dagegen erscheint das Blau geschwächt. Die Lage dieses Bandes entspricht also ziemlich vollständig der Lage des Bandes, welches die rote ammoniakalische Lösung zeigt, die man bei der Bornträgerschen Reaktion erhält."

Behandelt man Frangulaemodin in gleicher Weise mit Propionsäureanhydrid, so entstehen Nädelchen von dunkel maisgelber Farbe und dem Schmelzp 121 bis 122°.

Schüttelt man unter Abkühlung eine Lösung von Aloeemodin in Natronlauge mit Benzoylchlorid, so scheiden sich gelbe Massen aus. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wurde das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt, hierauf in Toluol gelöst und mit Petroläther gefällt und schließlich aus Essigäther umkrystallisiert Hellzitronengelbe Nädelchen, die, wie das Propionyl- und Acetylderivat des Aloeemodins, einen deutlichen Grünstrich erkennen lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 235°.

Der Körper hat die Zusammensetzung· $C_{15}H_7(C_6H_5CO)_3O_5$ eines Tribenzoylderivates.

Benzoyliert man Frangulaemodin auf dieselbe Weise, so erhält man bräunlich gelbe Nädelchen, die bei 225° schmelzen. Sie verhalten sich ähnlich wie das Benzoylaloeemodin, d. h. sie lösen sich leicht in Chloroform und Toluol und lassen sich aus Chloroform durch Alkohol, aus Toluol durch Petroläther wieder ausscheiden.

Diese Verbindung ist aber ein Dibenzoylderivat.

Hält man die gleichen Versuchsbedingungen ein, so führt die Acetylierung der beiden Emodine zu Produkten, die in ihren Eigenschaften eine Verschiedenheit nicht verkennen lassen. Auffallend ist es, daß die Farbe der Aloeemodinverbindungen stets einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt, was bei den Derivaten des Frangulaemodins nicht der Fall ist. Jedenfalls kann man mit Sicherheit annehmen daß die beiden Emodine nicht identisch, sondern isomere Verbindungen der Formel $C_{15}H_{10}O_5$ sind.

Einen neuen Weg zur Darstellung des Aloeemodins hat unlängst Oesterle[1]) eingeschlagen.

Es gelang ihm, von der Aloetinsäure ausgehend, zum Emodin zu kommen. Diese Säure entsteht aus Aloe bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure. Scheele nannte diese Produkte· „Aloebitter", Braconnot „Aloesäure" und Boutin „Polychromsäure". Schunck[2]) zeigte später, daß dies keine einheitlichen Körper, sondern Gemische verschiedener Nitroderivate sind Mulder[3]) und dann Finkh[4]) haben daraus die Aloetinsäure dargestellt.

Oesterle ging von der Voraussetzung aus, daß die Aloetinsäure vielleicht ein Nitroemodin ist, sie mußte also bequem aus Aloin, das nach der Auffassung von Léger ein Emodinglykosid ist, sich darstellen lassen Aus dem Nitroemodin mußte man dann durch Ersatz der Nitrogruppe gegen Wasserstoff Emodin erhalten.

Zur Darstellung der Aloetinsäure wurde Aloin mit der $3^1/_2$fachen

[1]) Oesterle, Schweizer Wochenschr f Chem u Pharm 1906 — [2]) Schunck, Ann d Chem u Pharm 39, 24 (1841) — [3]) Mulder, ibid. 72, 286 (1849) — [4]) Finckh, ibid. 134, 236 (1865)

Menge konzentrierter Salpetersäure übergossen. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, unter Entwickelung roter Dämpfe. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade eingeengt, zuletzt unter Zugabe einer neuen Menge konzentrierter Salpetersäure Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand krystallinisch, er wird mit Wasser versetzt und ausgewaschen. Das auf diese Weise dargestellte Produkt löst sich leicht in Kalilauge, enthält demnach keine bemerkenswerten Mengen von Chrysaminsäure und Pikrinsäure. Chrysaminsäure, die nach Liebermann und Giesel[1]) ein Tetranitrochrysazin ist, gibt ein in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz. Die Substanz zeigt überhaupt die Eigenschaften der von Finckh beschriebenen Aloetinsäure. Sie bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, das beim Liegen in der Luft rot anläuft und die Haut rot färbt. In kaltem Wasser löst sie sich etwas mit roter Farbe. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ferner leicht in Äther, Chloroform, Alkohol, Toluol, Essigäther und kochendem Eisessig Aus der Lösung in Essigäther wird sie durch Zusatz von Petroläther ausgeschieden. Die rohe Aloetinsäure wurde in die 70- bis 80fache Menge einer 33proz. Kaliumsulfhydratlösung eingetragen, in welcher sie sich unter Wärmeentwickelung mit roter Farbe auflöst. Zum Schlusse wurde die blau gewordene Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Reduktionsproduktes als gelatinöse Masse ab, sie wurde abfiltriert, mit Alkohol und nachher mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen Aus der Lauge wurde durch Zusatz von Salzsäure ein weitere Menge Reduktionsprodukt, allerdings stark mit Schwefel vermischt, gewonnen. Nach dem Trocknen wurde der Schwefel durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff entfernt.

Die reduzierte Aloetinsäure, für welche vorläufig die von Mulder[2]) eingeführte Bezeichnung Hydroaloetinsäure beibehalten werden soll, bildet ein blauschwarzes amorphes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. In heißem Wasser und in siedendem Alkohol ist sie etwas löslich. Andere Lösungsmittel nehmen, selbst bei anhaltendem Kochen, nichts oder nur wenig auf. Leicht löslich ist sie dagegen in Alkalien und kohlensauren Alkalien; die Farbe der Lösungen ist tief blau. Aus den heiß gesättigten Lösungen konnten jedoch keine Krystalle erhalten werden. Die Hydroaloetinsäure unterscheidet sich dadurch von dem Hydrochrysammid, dem Reduktionsprodukt der Crysamminsäure, welches sich schon aus der alkalischen Reduktionsflüssigkeit in Form kupferrot glänzender, blauschwarzer Nadeln ausscheidet Auch das Verhalten gegen Schwefelsäure ist etwas verschieden Sie löst sich zwar in konzentrierter Schwefelsäure, wie das Hydrochrysammid mit braungelber Farbe, doch läßt sich durch Zusatz von Wasser das Sulfat nicht ausscheiden Das Hydrochrysammid dagegen krystallisiert, wie Liebermann und Giesel gezeigt haben, aus schwefelsaurer Lösung durch Wasserzusatz als Sulfat in langen, zitronengelben, seidenglänzenden Nadeln

[1]) Liebermann und Giesel, Ann d. Chem u Pharm. 183, 184 (1876) — [2]) Mulder, ibid. 72, 288 (1849).

Der Ersatz der Amidogruppe in der Hydroaloetinsäure wurde nach ·rmann und Giesel ausgeführt. In die Lösung der Säure in konzen- r Schwefelsäure wurde unter Eiskühlung salpetrige Säure eingeleitet, wurde in Alkohol eingetragen und die rote Lösung auf dem Wasserbade . Das ausgeschiedene Produkt wurde getrocknet und direkt der Acetylierung Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen. Das dunkelgefärbte lprodukt wurde mit Benzol extrahiert und der abgedunstete Benzolauszug verdünnter Essigsäure unter Beigabe von Blutkohle wiederholt um- llisiert. Der Körper bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 176 bis 177°, Schmelzpunkte des Aloeemodinacetates.

Das Acetat wurde mit verdünnter Kalilauge verseift und das ausgesäuerte, knete Verseifungsprodukt zuerst aus Toluol und dann aus verdünnter aure umkrystallisiert Es besaß den Schmelzp. 223 bis 224°, darf dem- als mit Aloeemodin identisch betrachtet werden. Auch in den 'n Eigenschaften stimmt das Verseifungsprodukt mit dem Aloeemodin n.

Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren schlechte waren, wurde versucht, ı Alkohol suspendierte Aloetinsäure unter Zusatz von Schwefelsäure mit umnitrit zu behandeln. Die Ausbeuten waren jedoch nicht besser, ebenso- wurden sie es beim Einleiten von Salpetrigsäuredämpfen in die alko- )-schwefelsaure Suspension der Aloetinsäure.

## Reduktionsprodukte des Aloe- und Frangulaemodins.

O. A. Oesterle beschäftigte sich bei seinen Untersuchungen über die ine auch mit deren Reduzierbarkeit, denn wie Liebermann[1]) bekanntlich zeigte, lassen sich die Anthrachinonfarbstoffe zu farblosen oder schwach gelb ten Leukoverbindungen reduzieren. Liebermann selbst hat auch schon sophansäure[2]) aus der Rhabarberwurzel (siehe diese) und Hesse arberemodin[3]) reduziert

Oesterle[4]) hat Aloe- sowohl als Frangulaemodin nach Lieber- ıs Methode behandelt.

Eine Lösung von Aloeemodin in Eisessig (2 g Emodin, 100 cm³ Eisessig) mit Zinngranalien (10 g) zum Sieden erhitzt und wiederholt mit kleinen ,en konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß stets eine lebhafte Wasserstoff- kelung stattfand.

Nach drei bis vier Stunden war die anfänglich gelbrote Flüssigkeit hell- die Reduktion wurde daher unterbrochen und die heiß filtrierte Lösung mit Wasser gefällt Der voluminöse hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt und waschen Löst man den getrockneten Niederschlag in heißem Eisessig läßt die Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich in geringer Menge

¹) Liebermann, Ber. d. deutsch chem Ges. 21, 435 (1888) Ann d Chem. 1 (1882) — ²) Derselbe, Ber d deutsch chem Ges 21, 436 (1888). d. Chem 212, 42 (1882). — ³) Hesse, Pharm Journ. 1895, S 325. — A Oesterle, Schweiz Wochenschr f. Chem u Pharm. 1900, Nr 21.

kleine warzige Gebilde aus. Versetzt man die von diesen Abscheidungen abfiltrierte Eisessiglösung mit viel Wasser, so erhält man einen starken gelben Niederschlag.

Durch wiederholtes Auflösen der erwähnten warzigen Ausscheidungen in Eisessig und Behandeln der Lösung mit Blutkohle erhält man schließlich glänzende Blättchen von hell grünlichgelber Farbe.

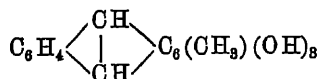
Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr gering und die essigsauren Laugen färben sich nach kurzer Zeit dunkel.

Die Eigenschaften dieses krystallisierten Aloeemodin-Reduktionsproduktes sind folgende Es ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

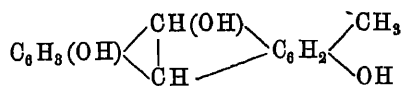
Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv grünlichgelber, beim Stehen smaragdgrün werdender Farbe, konzentrierte Kalilauge mit goldgelber, schwach grünlich fluoreszierender Farbe (Emodin löst sich rot) aus.

Ammoniak und Barytwasser lösen nicht. Der Schmelzpunkt des bei 120° getrockneten Körpers liegt zwischen 181 bis 187°, bei 180° färbt er sich dunkel.

Von allen möglichen Reduktionsprodukten stimmt die Analyse am besten auf die Formel $C_{15}H_{12}O_3$, so daß dem Körper vielleicht die Formel eines Dioxymethylanthranols zukommt:

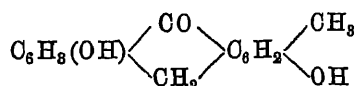
$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6(CH_3)(OH)_3$$

(Stellung der Hydroxyle unbekannt).

Ein Körper von gleicher prozentischer Zusammensetzung wurde von Liebermann[1]) im Chrysarobin aufgefunden. Bei der Sublimation des Chrysarobins erhielt er ein in gelben Blättchen krystallisierendes Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_3$. Da zu einer gründlichen Untersuchung das Material nicht ausreichte, spricht Liebermann nur die Vermutung aus, daß dieser Körper vielleicht ein durch Spaltung des Chrysarobinmoleküles entstehendes Anthranol von der Konstitution

$$C_6H_3(OH)\left\langle \begin{matrix} CH(OH) \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_2\left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} \right.$$

sein könnte.

Auch durch Reduktion der Rhabarberchrysophansäure mit Zinn und Salzsäure in Eisessig gelangte Liebermann[2]) zu einem Produkte von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_3$, welches wahrscheinlich mit der durch Sublimation aus Chrysarobin erhaltenen Substanz identisch ist. Die Untersuchung dieses Körpers führte zu der Konstitution

[1]) Liebermann, Ann. d Chem 212, 41 (1882). — [2]) Derselbe, Ber d deutsch chem Ges 21, 436 (1888).

$$C_6H_3(OH)\langle {CO \atop CH_2} \rangle C_6H_2 \langle {CH_3 \atop OH}$$

Als die Reduktion des Frangulaemodins auf dieselbe Weise vorgenommen wurde, konnte ein in siedendem Eisessig sehr schwer löslicher hellgelber Körper erhalten werden. Aus der Eisessiglösung scheiden sich bräunliche Krystalle ab, eine weitere Menge kann durch Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels gewonnen werden.

In Benzol ist der neue Körper ziemlich schwer löslich, etwas leichter löst er sich in siedendem Toluol und scheidet sich daraus beim Erkalten in fast weißen Krystallen aus, die aber, wie auch das aus Eisessig krystallisierte Material, an der Luft allmählich etwas dunkler werden.

In Spiritus sind die Krystalle ziemlich leicht löslich, doch lassen sie sich aus diesem Lösungsmittel nicht umkrystallisieren, da sich die Lösung bald dunkel färbt und dunkle Massen ausscheidet.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die Lösung zeigt schwache grüne Fluoreszenz und wird beim Erhitzen dunkel olivgrün

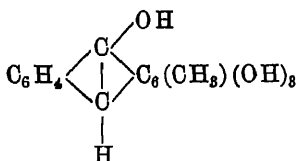
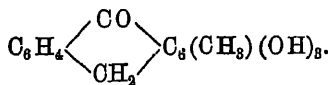
In Laugen, Ammoniak und in Barytwasser löst sich die Substanz mit gelber bis brauner Farbe.

Der Schmelzpunkt dieses Reduktionsproduktes ist nicht mit Sicherheit festzustellen, da es sich bei 230° so dunkel färbt, daß jede Beobachtung unmöglich wird.

Die Analyse dieser Verbindung stimmt auf die Formel $C_{15}H_{12}O_4$, diese Zusammensetzung läßt zwei Konstitutionsformeln zu:

$$C_6H_4 \langle {C(OH) \atop | \atop C(H)} \rangle C_6(CH_3)(OH)_3$$

oder:

$$C_6H_4 \langle {CO \atop CH_2} \rangle C_6(CH_3)(OH)_3.$$

Das Reduktionsprodukt scheint mit dem Hydranthron des Rhabarberemodins von Hesse identisch zu sein.

Das Verhalten des Aloins gegen Oxydationsmittel wurde schon öfters untersucht [1]) (vgl oben die von Léger ausgeführte Oxydation mit $Na_2O_2$). Es entsteht hierbei das sogenannte Aloinrot, das von Schär [2]) für eine relativ lockere Aloinsauerstoffverbindung gehalten wurde, aus der spontan — rascher in der Wärme, langsamer in der Kälte — stabilere Oxydationsprodukte entstehen. Unter anderen bildet sich hier das „Alochrysin", das auch

[1]) Klunge, Schweiz. Wochenschr f Pharm. 1882, S 497, 1883, S 2. Heuberger, ibid. 1899, S. 47. — [2]) Schär, Archiv d Pharm. 238, 42, 279 (1900)

n Oesterle[1]) bei der Oxydation mit Chromsäure erhalten wurde (siehe ten).

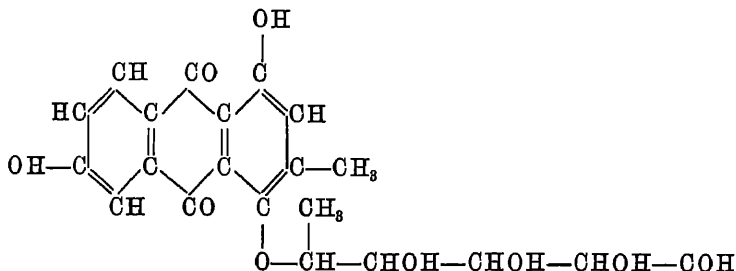
Léger[2]) hat dann nachgewiesen, daß das Isobarbaloin durch Kupfersulfat Gegenwart von Chlornatrium bedeutend rascher oxydiert wird, als das rbaloin, und er benutzt dieses Verhalten, um reines, von Isobarbaloin be-ites Barbaloin darzustellen.

Die Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel auf Aloin ist von Seel[3]) diert worden  Durch Verwendung von Kaliumpersulfat hat er, je nach der enge des angewandten Persulfates, verschiedene Produkte erhalten. Durch rschüssiges Persulfat entstand in fast quantitativer Ausbeute ein hellroter rper, der einige Ähnlichkeit mit dem Aloinrot zeigte. Derselbe Körper wurde h gebildet bei der elektrolytischen Oxydation des Aloins in sehr verdünnter hwefelsäure, sowie bei der Oxydation mittels Kaliumperkarbonat.

Mit Kaliumpersulfat in der Wärme bekam Seel ein einheitliches Produkt, nach seinen Angaben wahrscheinlich ein hydriertes Methyltrioxy-thrachinonoxyd ist. Durch Behandlung mit Caroscher Säure wird dieses odukt in ein Tetraoxymethylanthrachinon übergeführt, das von Seel h durch Oxydation des Aloins selbst mit Caroscher Säure erhalten worden ist.

Léger versuchte Barbaloin und Isobarbaloin mittels Natriumsuperoxyd oxydieren. Er erhielt in beiden Fällen Aloeemodin (siehe oben).

Nach Léger ist das Aloin ein Glykosid des Emodins.

```
                                OH
                                |
             CH      CO         C
          //    \   /   \   /  \\
     HC         C         C         CH
      |         ||        ||        |
OH—C          C         C         C—CH3
          \\    /   \   /   \  //
             CH      CO         C    CH3
                                |    |
                                O—CH—CHOH—CHOH—CHOH—COH
```

(Die Stellung der Hydroxyle ist unsicher)  Es wäre dann bei der ydation nur eine Spaltung eingetreten.

Oesterle und Babel[4]) haben die Versuche von Tilden[5]) über die ydation des Aloins wieder aufgenommen. Tilden benutzte zur Oxydation Aloins Chromsäuregemisch und erhielt eine Substanz, das Aloexanthin, die er die Zusammensetzung $C_{14}H_3(CH_3)(OH)_4O_2$, also die eines Tetra-methylanthrachinons ermittelte.

Oesterle[6]) hat schon früher nach Tildens Methode das „Alochrysin“ lten, das dem Aloeemodin in vielen Beziehungen sehr ähnlich war  Die

[1]) Oesterle, Archiv d. Pharm. 1899, S. 88 — [2]) Léger, Compt rend. , 55. Apothek.-Ztg. 1900, S. 3212. — [3]) Seel, Chem Zentralbl 1902, II, 1022 — [4]) Oesterle und Babel, Schweiz Wochenschr f Chem. u Pharm. 4, S 329 — [5]) Tilden, Journ chem soc. 1877, S. 267 — [6]) Oesterle, hiv d Pharm 1898, S. 89.

von diesen Untersuchungen herrührenden Rückstände wurden nacheinander mit Chloroform, Toluol und Essigäther extrahiert. Der Rückstand, ein rotbraunes Pulver, wurde mit Pyridin längere Zeit erhitzt, ohne daß es gelang, eine vollständige Lösung zu erreichen. Aus der filtrierten Pyridinlösung schieden sich nach dem Erkalten kleine braune Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin etwas heller wurden, sie verhielten sich ähnlich wie das durch Oxydation des Aloeemodins dargestellte, nicht gereinigte Rhein

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert der Körper ein Acetat, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 230 bis 235° lag. Die Verseifung ergab eine Substanz, die, aus Pyridin umkrystallisiert, kleine, bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzp. 304 bis 305° bildete. Dieser Schmelzpunkt sowie der des Acetates machten es wahrscheinlich, daß hier ein unreines Rhein vorlag (Schmelzp. des Rheïns 314°, Acetat 247°). Bessere Resultate wurden wie folgt erzielt

Aloin wurde nach den Angaben von Tilden durch Eintragen in eine 10proz. mit 10 Proz Schwefelsäure versetzte, erwärmte Lösung von Kaliumbichromat oxydiert. Der bei dem Erkalten des Reaktionsgemisches sich abscheidende rotgelbe Niederschlag wurde mit Pyridin ausgekocht, die filtrierte Pyridinlösung erstarrte nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Die braungelben Krystalle wurden mit wenig Spiritus gewaschen, getrocknet und mit Chloroform solange ausgezogen, bis dieses nur noch schwach gefärbt wurde. Aus dem Chloroform schieden sich bei zunehmender Konzentration rotgelbe Krystallkrusten aus, die, sublimiert, den Schmelzpunkt 224° zeigten und zweifellos aus Alochrysin bestanden. Der mit Chloroform erschöpfte Rückstand bildete ein rotbraunes Pulver, welches mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert werden konnte. Das Acetat wurde wiederholt unter Zusatz von Blutkohle aus Eisessig umkrystallisiert Der Schmelzpunkt, welcher anfänglich bei 236° lag, stieg dadurch allmählich auf 245°, lag also dem des Rheins sehr nahe Das Acetat vom Schmelzp. 245° wurde sogleich mit verdünnter Kalilauge verseift, das Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin (kleine gelbe Nadeln) den Schmelzp. 314°, dies ist genau der des Rheins. Auch die übrigen Eigenschaften stimmen ganz mit denen des Rheins überein. Es wird also bei der Oxydation des Aloins auch Rheïn gebildet, nach Hesse ist dieser Körper ein Tetraoxymethylanthrachinon, nach Tschirch und Heuberger[1]) ein Methylenäther des Tetraoxyanthrachinons

Oesterle[2]) hat auf ähnliche Weise, durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, Rhein aus Aloeemodin dargestellt Es wurde durch Umkrystallisieren aus Pyridin und mehrfaches Waschen mit Alkohol gereinigt und schmolz bei 314°.

Auf diese Weise dargestelltes Rhein bildet sublimierbare kleine gelbe Nadeln, welche sich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform,

[1]) Tschirch u. Heuberger, Arch. d Pharm 1902, S 613. — [2]) Oesterle, Schweiz Wochenschr f. Chem u. Pharm. 1903, Nr 50

Äther, Petroläther, Benzol und Toluol sehr schwer mit gelber Farbe lösen. Kochendes Wasser löst, indem es sich gelb färbt, nur Spuren Rhein, in pyridinhaltigem Wasser dagegen ist es löslicher.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Rhein in roter Farbe, diese Lösung wird wie die des Emodins durch ein Körnchen Natriumnitrat allmählich gelb gefärbt. Erwärmt man die rote Lösung mit wenig Kaliumpersulfat, so färbt sie sich violett. Wird der Zusatz von Kaliumpersulfat erhöht und erhitzt man stärker, so erfolgt Entfärbung.

In verdünntem Ammoniak ist Rhein leichter löslich als Emodin, die rote Lösung besitzt einen Stich ins Violett und geht wie die des Emodins am Licht allmählich durch Violett in Blau über. Aus der roten ammoniakalischen Lösung scheiden Chlorbaryum und Chlorcalcium rotgefärbte Flocken aus, und die überstehende Flüssigkeit wird farblos. Eine ammoniakalische Emodinlösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium ebenfalls rot gefällt (der Niederschlag ist heller und erfolgt nicht so rasch), die Flüssigkeit bleibt aber rot gefärbt.

Auch in dem Verhalten der alkoholischen Lösung gegen Silbernitrat lassen sich Rhein und Aloeemodin voneinander unterscheiden Silbernitrat erzeugt in einer alkoholischen Rheinlösung sofort einen gelben Niederschlag, eine Lösung von Emodin in Alkohol wird durch Silbernitrat kaum verändert.

In verdünnter Kali- und Natronlauge ist Rhein mit roter Farbe löslich, ebenso in Soda- oder Pottaschelösung, Säuren scheiden es aus diesen alkalischen Lösungen als gelbe gallertige Masse aus.

Das Acetylderivat des Rheins wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus Eisessig umkrystallisiert schmolz es bei 247 bis 248°. Es ist in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Essigester schwer löslich. Der Körper hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{15}H_8(CH_3CO)_2O_6$, woraus sich für das Rhein eine Formel $C_{15}H_{10}O_6$ ableitet, während Tschirch und Heuberger $C_{15}H_8O_6$ befürworten.

Rhein ist ein richtiger Farbstoff und färbt gebeizte und ungebeizte Wolle fast ebensogut an wie Chrysophansäure, die Färbungen sind noch reiner und klarer[1]).

In schwach schwefelsaurem Bade werden ungebeizte, mit Tonerde und Chrom gebeizte Wolle beinahe gleich rein zitronengelb gefärbt, die auf Chrom erzielte Nuance ist eine Spur dunkler oder grünstichiger Zinn- und Eisenbeize werden nur sehr unbedeutend gefärbt.

Es wäre schon aus diesem Grunde sehr wünschenswert, daß die Konstitution des Rheins aufgeklärt würde.

In einer späteren Abhandlung weist Oesterle[2]) darauf hin, daß das „Aloxantin" von Tilden, wie auch das „Alochrysin" (siehe oben) Gemische von Rhein und Aloeemodin sind, so daß die Namen Aloxanthin, Aloeanthin und Alochrysin aus der Literatur gestrichen werden können.

[1]) Die Ausfärbungen wurden von H Rupe gemacht Der Verf verdankt der Freundlichkeit des Herrn Prof Oesterle in Bern eine Probe von reinem Rheïn —
[2]) Oesterle, Schweiz Wochenschr f. Chem u Pharm 1905, Nr 50

Zur Gehaltsbestimmung der Oxymethylanthrachinondrogen hat Tsch ein genaues Verfahren ausgearbeitet. Handelt es sich um die Wertbestin des Aloe, so kann man dieser Droge durch Behandeln mit Methylalkoh Chloroform das unwirksame Harz entziehen, der Rückstand ist unreines In diesem selbst wird der Gehalt an Aloin gefunden nach der Schout schen Reaktion

Aloin gibt mit konzentrierter Boraxlösung eine gelbe Lösung, die scho kurzer Zeit eine intensive, grüne Fluoreszenz annimmt. Es ist nicht erfor wie Schouteten angibt, die Aloinlösung mit Borax zu sättigen Aus dem der Fluoreszenz kann man nun mit ziemlicher Genauigkeit die Konzentratic Lösung, d h. die Menge des gelösten Aloins, bestimmen

In einer Uganda-Aloe (Cap-Aloe) wurden auf diese Weise 16 Proz. gefunden

Um die Menge der Antrachinonderivate festzustellen, benutzt Tschirch die dung von Chrysaminsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure

Die Bildung der Chrysaminsäure geht glatt vor sich, verläuft aber nicht titativ Aus 1 g Aloin z B. erhält man 0,2 g Chrysaminsäure, daneben ein Oxalsäure und Pikrinsäure.

Immerhin kann man die Reaktion unter Berücksichtigung der eben angef Ausbeuten zur Schätzung des Gehaltes an Antrachinonderivaten und zum Na der Natur der Begleiter des Aloins benutzen. Man verfährt folgendermaßen

1 g Aloe wird in einer Porzellanschale mit 20 cm³ konzentrierter Sal säure übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Währen ersten heftigen Einwirkung wird die Schale mit einem Trichter bedeckt, um ein spritzen der Salpetersäure zu vermeiden. Nach völliger Lösung der Aloe, und dem die Entwickelung von $NO_2$ nachgelassen — d. h etwa nach zwei Stund wird der Trichter entfernt, und die Lösung verdampft Alsdann setzt man abe 2 cm³ konzentrierte Salpetersäure hinzu und erhitzt wieder zwei Stunden lang zeitweiligem Ersatz der verdampften Salpetersäure und bringt schließlich zur T Auf den Rückstand gießt man Wasser. Darin ist die Chrysaminsäure so lang löslich, als noch Pikrinsäure und Oxalsäure, die gleichzeitig entstehen, anwesend Die über der ungelöst bleibenden Chrysaminsäure stehende Flüssigkeit ist gelb. gießt sie durch ein kleines Glaswollefilter und wäscht mit einigen Tropfen W nach. Sobald die gelben Nebenprodukte vollständig ausgewaschen sind, färbt si nächste Tropfen des Wassers kirschrot. Nunmehr läßt man zunächst Wasser, Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt worden war, durch das Filter laufen löst auch die im Schälchen zurückgebliebene Chrysaminsäure in ammoniakhal Wasser auf Die Lösungen werden vereinigt und mit Wasser zu einem Liter gefüllt. Diese Lösung ist kirschrot

Um ihren Gehalt an Chrysaminsäure zu bestimmen, vergleicht man sie k metrisch (durch Verdünnen auf den gleichen Farbenton) mit einer mit Amm alkalisch gemachten Chrysaminsäurelösung, die aus einer gewogenen Menge gerei Chrysaminsäure hergestellt wurde. Angewandt wurde eine Lösung von 0,00 Liter, entsprechend der Menge Chrysaminsäure, die 0,01 Aloin liefert.

Dieser 0,002 Chrysaminsäure waren äquivalent

0,010 Aloin,
0,015 Cap-Aloe, weich,
0,020 Uganda-Aloe,
0,020 Barbados- und Curaçao-Aloe,
0,030 Socotra-Aloe

[1]) Tschirch, Pharmaz. Post 1904, Nr. 17 bis 19

Auf Aloin berechnet, sind demnach Chrysaminsäure liefernde Substanzen enthalten in der

| | |
|---|---|
| Cap-Aloe, weich | 75 Proz |
| Unganda-Aloe | 50 „ |
| Barbados-Aloe | 50 „ |
| Curaçao-Aloe | 50 „ |
| Socotra-Aloe | 83 „ |

Was nun die Uganda-Aloe betrifft, so wurde darin, wie oben gezeigt, mit Hilfe der Schoutetenschen Reaktion 16 Proz. Aloin gefunden Da nun der Harzanteil der Aloe mit Salpetersäure keine Chrysaminsäure liefert, so ist in der Uganda-Aloe enthalten.

16 Proz. Aloin,
34 „ andere, Chrysaminsäure liefernde Substanzen,
30 „ andere, in Chloroformmethylalkohol lösliche, nicht Chrysaminsäure liefernde Substanzen,
20 „ Harz.

Damit ist der Beweis erbracht, daß etwa die Hälfte der das Aloin in der Aloe begleitenden, in Chloroformmethylalkohol löslichen Substanzen ebenfalls Derivate des Anthrachinones sind.

(Über die Färbeeigenschaften der Aloe, Chrysaminsäure usw. vgl. Bd. I, S. 224 bis 225.)

## XII. Indigo.

### Über eine neue, Indigo liefernde Pflanze.

In Sierra Leone und im westlichen Sudan benutzen die Eingeborenen eine von ihnen „Gara" genannte Pflanze zum Färben. Es ist eine Papilionacee, Lonchocarpus cyanescens, eine 10 bis 40 Fuß lange holzige Kletterpflanze, ihre Blätter bilden das Färbematerial. Andere Spezies des Genus Lonchocarpus werden von den Indianern Südamerikas zum Vergiften oder zum Betäuben der Fische benutzt. In Sierra Leone werden die jungen Blätter der Pflanze, zusammen mit einigen älteren gesammelt, grob zerstoßen und an der Sonne getrocknet. In dieser Form kommt das Produkt als „Gara" auf den Markt. Im Westsudan werden, nachdem alle starken Blätter entfernt worden sind, die jungen Knospen und Blätter gesammelt, zu kugelförmigen Ballen zusammengedrückt und an der Sonne getrocknet. Da der Farbstoff hauptsächlich in den jungen Blättern und Knospen enthalten ist, so ist das Produkt aus dem Westsudan wertvoller als das von Sierra Leone.

A. G Perkin[1]) gelang es zu zeigen, daß der Farbstoff der Gara Indigotin ist.

Die getrockneten Blätter eines Produktes aus Sierra Leone wurden zuerst so lange mit kochendem Wasser ausgezogen, bis dieses braunschwarz gefärbt war, dann wurde der Rückstand mit einer alkalischen Hydrosulfitlösung sechs Stunden bei 60° behandelt. Durch die gelbe Lösung wurde Luft geleitet, der blaue Niederschlag wurde nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser aus Nitrobenzol umkrystallisiert und analysiert. Der Farbstoff erwies sich als reines Indigotin.

[1]) A G Perkin, Journ. of the Soc. of Chem Ind 1907, Vol. XXVI.

Ein quantitativer Versuch zeigte, daß aus 250 g Gara 1,65 g reiner Indigo erhalten werden konnten, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß in der Pflanze selbst mehr Farbstoff enthalten ist. Was die Aufbereitung des Farbmateriales im Westsudan betrifft, so ist es sehr interessant, daß sie gerade so geschieht, wie sie früher in Europa mit Waid (Isatis tinctoria) gemacht wurde. Noch heute werden in der einzigen Fabrik Europas, in welcher noch Waidfarbstoff hergestellt wird, in Parson Drove bei Wisbech (Cambridgeshire, England) die zerkleinerten Blätter der Isatis tinctoria zu Ballen geformt und an der Luft getrocknet.

Zum Färben wird die Gara zuerst 12 Stunden in Wasser aufgeweicht, dann wird das Wasser entfernt, und die Gara während drei Tagen in einem bedeckten Gefäße der Gärung überlassen. Darauf wird eine Küpe angesetzt, die der bei uns früher (und wohl jetzt noch da und dort) gebräuchlichen Pottaschekküpe sehr ähnlich ist oder auch mehr oder weniger unserer alten Waidküpe. Es wird nämlich Pottasche und eine Abkochung von Morinda citrifolia zugesetzt. Diese Pflanze nimmt hier die Stelle des Krapps in unserer Pottaschekküpe ein, denn sie bildet unter dem Namen „Soranji" einen in Indien viel angewandten Farbstoff. Sie enthält das Glykosid (Morindin) eines Trioxymethylanthrachinones, des Morindones (Bd. I, S. 229, Bd. II, S. 119). Während des Tages bleibt die Küpe offen und der Sonne ausgesetzt, des Nachts ist sie bedeckt. Die Küpe geht während neun Tagen und wird drei- oder viermal täglich umgerührt, dann ist sie zum Färben zu benutzen. Dazu werden die Stoffe in die Küpe hineingetaucht, einige Zeit darin umgedreht und dann an der Luft getrocknet. Dies wird so oft als nötig wiederholt.

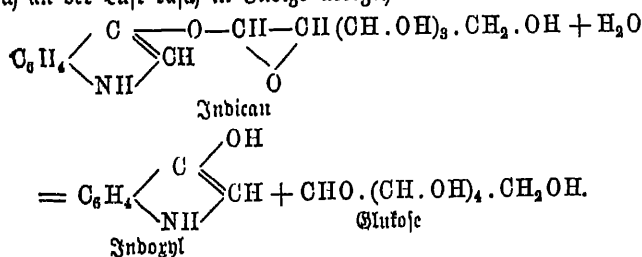
## Indican.

Es hat bekanntlich längere Zeit gebraucht, bis man darüber Klarheit hatte, in welcher Form Indigotin in der Pflanze vorhanden sei (Bd. I, S. 252, 253). Nachdem Schunck[1]) in Isatis tinctoria und Polygonum tinctorium das Glykosid Indican entdeckt hatte (er hielt es für ein Glykosid des Indigotins mit einem Zucker, Indigoglucin), zeigten Marchlewski und Radcliffe[2]), daß Indican ein Glukoseglykosid des Indoxyles ist und bei der Hydrolyse in die beiden Bestandteile gespalten wird, wobei Indoxyl natürlich an der Luft rasch in Indigo übergeht.

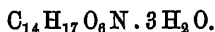
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH \;\; (C\text{—}O\text{—}CH\text{—}CH(CH.OH)_3.CH_2.OH;\ CH\text{—}O\text{—}CH) + H_2O$$

Indican

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH + CHO.(CH.OH)_4.CH_2OH.$$

Indoxyl — Glukose

[1]) Schunck, Phil. Mag. IV, 10, 74 (1855), 15, 127 (1858). — [2]) Marchlewski und Radcliffe, Journ. chem. soc. Ind. 17, 434 (1898).

Hazewinkel[1]) hat kurze Zeit darauf diesen Befund bestätigt. Gleichzeitig gelang es Hougewerff und ter Meulen[2]) dies Glykosid aus Indigofera leptostachya und Polygonum tinctorium in krystallisierter Form zu erhalten, aus Wasser umkrystallisiert besaß es die Formel:

$$C_{14}H_{17}O_6N \cdot 3H_2O.$$

In dem Waid (Isatis tinctoria) will Beijerinck[3]) als Stammsubstanz des Indigotins nicht Indican, sondern ein neues Glykosid, das Isatan aufgefunden haben; im Gegensatz zum Indican wird das Isatan schon durch schwache Alkalien gespalten Es wird ferner durch ein besonderes Waidenzym gespalten, durch die „Isatase", welche aber Indican nicht zerlegen kann, andererseits wird auch Isatan nicht durch das gewöhnliche Indigoferment gespalten.

Bergtheil[4]) gibt an, daß es ihm nicht möglich gewesen sei, Indican nach dem Verfahren von Hougewerff und ter Meulen in krystallisierter Form zu erhalten

Die Frage nach der Natur des Indicans ist nun endgültig gelöst worden durch eine Untersuchung von A. G. Perkin und Bloxam[5]) Sie benutzten zur Reindarstellung der Verbindung ein neues Verfahren, indem sie die Indigopflanze mit Aceton auszogen. (Hougewerff und ter Meulen brauchten zur Extraktion warmes Wasser)

Zuerst verwandten sie dazu die getrockneten Blätter der Indigofera sumatrana, welche etwa 3,31 Proz Indigotin lieferte, die Blätter wurden während sieben Tagen unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Aceton behandelt (auf 1000 g Blätter 4 Liter Aceton). Die grüne Acetonlösung wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf 150 ccm eingedunstet, auf Zusatz von Ligroin schied sich eine visköse, gelbbraune Masse ab. Sie wurde in Wasser aufgelöst, zur Entfernung suspendierter Teilchen mit Äther ausgeschüttelt, der letztere wurde sodann durch Verdunsten im Vakuum entfernt.

Nun wurde von einer kleinen Menge einer teerigen Masse abfiltriert und dann zur Neutralisation der vorhandenen Pflanzensäuren mit 10 ccm $^1/_{10}$-n-Natronlauge versetzt. Man brachte jetzt die Lösung in einen Vakuumexsikkator, nach wenigen Stunden begannen schon die Indicankrystalle sich auszuscheiden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 16,40 g, aus der Mutterlauge konnten noch 6,41 g erhalten werden. Aus den einmal ausgezogenen Blättern war es möglich, durch weitere zwei Acetonextraktionen noch im ganzen 6,8 g Glykosid zu gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt also 31,66 g aus einem Kilo Blätter.

[1]) Hazewinkel, Proc k Akad Wetensch Amsterdam 2, 512 (1900) — [2]) Hougewerff und ter Meulen, ibid. 2, 250 (1900) Receuil d. trav chim. d. Pays-Bas 19, 166 (1900). — [3]) Beijerinck, Proc. k. Akad Wetensch Amsterdam 3, 101 (1900) — [4]) Bergtheil, Journ chem. soc 85, 877 (1904) — [5]) A. G. Perkin und Bloxam, ibid. 91, 1715 (1907) Eine sehr interessante Zusammenstellung der in den Jahren 1905 bis 1907 im chemischen Laboratorium in Leeds ausgeführten Untersuchungen über die Chemie des natürlichen Indigos findet man in dem „Report to the Governement of India containing an account of the research work on Indigo performed in the University of Leeds 1905—1907"

Verschiedene nicht zu vermeidende Fehlerquellen (siehe die Originalarbeit) brachten es mit sich, daß die mögliche Ausbeute nicht größer wurde

Zur Reinigung wurde das Indican aus Wasser umkrystallisiert (1 g wurde in 4 ccm heißen Wassers gelöst). Es bildet dann weiße, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 57 bis 58° liegt. Hougewerff und ter Meulen gaben den Schmelzpunkt 51° an, doch zeigte es sich, daß bei wiederholtem Umkrystallisieren ihres Produktes der Schmelzpunkt ebenfalls auf den von Perkin und Bloxam gefundenen gebracht werden konnte Wie Hougewerff und ter Meulen angaben, wird bei der Elektrolyse einer Indicanlösung an der Anode Indigotin gebildet.

Entgegen den Angaben von Hougewerff und ter Meulen, nach welchen Indican beim Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei wird und dann bei 100 bis 101° schmilzt, fanden Perkin und Bloxam, daß beim Trocknen in vacuo über Schwefelsäure 2½ Mol. $H_2O$ verloren gehen, während der Rest beim Erwärmen auf 110°, besser beim kurzen Erwärmen auf 160° entweicht. Das auf solche Weise wasserfrei gemachte Indican schmilzt bei 175 bis 176°. Vakuumgetrocknetes Indican nimmt beim Stehen an der Luft fast das ganze verlorene Krystallwasser wieder auf Da das Umkrystallisieren des Indicans aus Wasser verlustreich ist, so verfährt man besser folgendermaßen Das rohe krystallwasserhaltige Glykosid wird in drei Teilen kochenden Alkohols aufgenommen, und die filtrierte Lösung heiß mit kochendem Benzol bis zur Trübung versetzt. (Teilt sich die Lösung in zwei Schichten, so setzt man etwas mehr Alkohol dazu) Man beschleunigt die Krystallisation durch Abkühlen. Die mit Benzol gewaschenen Krystalle schmelzen genau bei 176° und sind nur schwach rosa gefärbt. Umkrystallisieren mit Tierkohle gibt ein blendend weißes Produkt Die Ausbeute beträgt 70 Proz., in der Mutterlauge befindet sich noch mehr, man kann diesen Rest durch Destillation des Lösungsmittels gewinnen. Es werden auf diese Weise die letzten Spuren von Indigotin entfernt.

Das so erhaltene wasserfreie Indican ist in Alkohol etwas schwerer löslich als das wasserhaltige, ebenso in Aceton. Die Analysen stimmen genau auf die Formel: $C_{14}H_{17}O_6N$

Es ist zweifellos, daß im Indigo nur ein Glykosid von der Zusammensetzung des Indicans vorhanden ist, und daß deshalb die Angaben von Schunck, es gäbe zwei Indicane A und B, aus der Literatur zu streichen sind

Da sich, wie Baeyer[1]) gezeigt hat, Indoxyl mit Isatin zu Indirubin verbindet, so haben schon Hazewinkel[2]) und ebenso Beijerinck[3]) diese Reaktion zum Nachweis des Indoxyls bei der Indicanspaltung benutzt. Beijerinck meinte, daß eine quantitative Indicanbestimmung auf diese Weise möglich sei, und Orchardson, Wood und Bloxam[4]) haben tatsächlich nach diesem Verfahren eine quantitative Bestimmung des in der Pflanze enthaltenen Indigos ausgearbeitet. Perkin und Bloxam haben diese Angaben bestätigt.

[1]) Baeyer, Ber. d deutsch. chem. Ges 14, 1745 (1881), 16, 2204 (1883) — [2]) Hazewinkel, l. c — [3]) Beijerinck, Proc Royal Academy of Sciences, Amsterdam 1899. — [4]) Orchardson, Wood und Bloxam, Journ soc chem indust. 26, 4 (1907).

Die Methode der Analyse mit Persulfat, zuerst von Rawson mitgeteilt, und von Orchardson, Wood und Bloxam[1]) modifiziert, ebenso von Bergheil[2]) gab in den Händen von Gaunt, Thomas und Bloxam keine theoretisch richtigen Zahlen. Hazewinkel gibt an, daß saure Oxydationsmittel Indican in Indigo verwandeln.

Wie Perkin und Bloxam gefunden haben, erhält man sehr gute Resultate, wenn man Indican in Eisessig löst, Nitrosodimethylanilin als Oxydationsmittel dazu gibt und dann einen Tropfen Salzsäure Die Lösung erwärmt sich und es scheiden sich glänzende Blättchen von Indigotin ab. Die beste Methode zur Indigobestimmung dürfte die von Bloxam[3]) ausgearbeitete sein. Der Indigo wird mit rauchender Schwefelsäure in das Tetrasulfonat verwandelt, dieses wird durch Kaliumacetat quantitativ als Kaliumsalz gefällt, das Salz wird in wässeriger Lösung mit Permanganat titriert

## Indoxylbraun.

Schunck und Römer[4]) haben schon gezeigt, daß aus Indican beim Behandeln mit Säuren in vacuo ein Produkt entsteht, welches bei der Oxydation einen Indigo liefert, und A. G. Perkin[5]) fand, daß dasselbe Produkt entsteht, wenn der wässerige Auszug der Indigoblätter mit Säuren bei Abwesenheit von Luft gekocht wird Das klare Filtrat von dieser Substanz enthielt kein Indoxyl.

Als 4,06 g Indican mit 100 ccm Wasser und 3 ccm Schwefelsäure unter Luftabschluß $1^1/_2$ Stunden gekocht wurden, bildete sich ein braunes harziges Produkt neben etwas Indigotin und Indol Das braune Produkt wog ,815 g. Beim Auskochen mit Alkohol blieb eine kleine Menge (0,08 g) unlöslich zurück, es war Indigotin und eine Spur einer in Pyridin löslichen Substanz. Aus der etwas eingedunsteten alkoholischen Lösung fällte Äther ),65 g einer amorphen, braunen Substanz, aus dem Filtrate wurden noch ),25 g erhalten. Das Produkt, das fast die gleiche Zusammensetzung hatte, wie das oben beschriebene Indigobraun, war nur wenig in Alkohol löslich. Das Vorkommen von Indigobraun im Indigo rührt jedenfalls von einer bei der Fabrikation vor sich gehenden sekundären Reaktion her.

## Der Zucker des Indicans.

Die bei der Einwirkung von Sauren auf Indican entstehende klare Lösung das Filtrat vom Indicanbraun) enthält, wie durch Darstellung des Osazones erwiesen wurde, Glukose Die Angaben von Hazewinkel über den Indicanzucker sind also richtig.

## Indican aus Indigofera arrecta

Die als Java- oder Natalpflanze bekannte Indigofera arrecta enthält mehr Glykosid, als die gewöhnlichen Indigosorten Dies war in Java

[1]) Orchardson, Wood und Bloxam, l c — [2]) Bergtheil, Journ soc chem. indust. 1906, p 734 — [3]) Siehe den oben erwähnten Report — [4]) Schunck und Römer, l. c — [5]) A G Perkin, Journ. chem soc 91, 295 (1907)

schon lange bekannt, jetzt wird die Pflanze, wenn auch etwas spät, in den indischen Indigoplantagen angebaut.

Die Extraktion des Indicans aus Indigofera arrecta wurde von A. G. Perkin und Bloxam ebenso vorgenommen, wie in dem oben erwähnten Falle nach der Acetonmethode. Doch ging die Sache hier nicht immer so leicht, denn als die nach dem Ausfällen der Verunreinigungen mit Äther erhaltene klare wässerige Lösung ins Vakuum gestellt wurde, bildeten sich keine Krystalle. Der viskose Rückstand wurde in diesem Falle in Methylalkohol aufgelöst, die Lösung mit Äther versetzt, wodurch eine farblose Verunreinigung gefällt wurde, davon dekantierte man ab und ließ im Vakuum verdunsten. Den Rückstand krystallisierte man aus Wasser um Das auf solche Weise gewonnene Indican hatte genau dieselben Eigenschaften, wie das früher beschriebene.

Daß das Indican aus der Indigofera arrecta nicht so leicht krystallisiert, wie das aus den früher beschriebenen Indigosorten, rührt nach Perkin und Bloxam davon her, daß sich hier noch ein zweiter löslicher, die Krystallisation hindernder Körper vorfindet. Es gelang, diese Substanz zu isolieren, indem aus der wässerigen Lösung das Indican durch Extraktion in einem kontinuierlichen Apparate vollständig entfernt wurde, die wässerige Lösung wurde darauf zur Trockne verdunstet, und der Rückstand aus Methylalkoholäther umkrystallisiert.

Der Körper bildet leicht in Wasser und in Alkohol lösliche farblose Prismen vom Schmelzp. 185 bis 187°.

Er hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ und ist vielleicht eine Modifikation der Quercitrols.

## Ein Oxydationsprodukt des Indigotins.

Schon Sommaruga[1]) und später Bloxam[2]) haben gezeigt, daß sowohl gereinigter natürlicher als auch reiner synthetischer Indigo sich unter vermindertem Drucke unzersetzt sublimieren lassen.

Wie A. G. Perkin[3]) gefunden hat, geben aber reines Indigotin und die Handelssorten bei der Sublimation unter beschränktem Luftzutritt eine kleine Menge eines gelben Sublimates. Es krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 258 bis 259° und ist in Alkohol sehr wenig löslich. Es kann ohne Zersetzung destilliert werden.

Da es Perkin bisher nicht gelungen ist, eine größere Menge des neuen Körpers zu erhalten, so konnte er vorläufig nur folgendes feststellen

Die Verbindung scheint die Formel $C_{15}H_8O_2N_2$ zu haben. Sie ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel, wird aber durch kochende Kalilauge zu Anthranilsäure gespalten. In kochendem Eisessig mit Jodwasserstoff behandelt, entsteht ein unbeständiges Hydrojodid, das durch Wasser in die Komponenten zerlegt wird.

Mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Reduktionsprodukt $C_{15}H_{12}ON_2$, krystallinische farblose Nadeln vom Schmelzp 190 bis 193°, durch Oxydation

[1]) Sommaruga, Ann. d Chem 195, 305 (1879). — [2]) Bloxam, Journ. chem soc 87, 982 (1905) — [3]) A. G Perkin, Proc chem soc 22, 198 (1906)

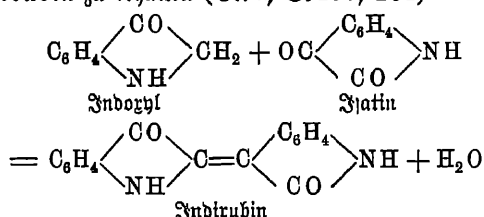
kann dieses in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt werden. Bei längerer Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht ein in gelben Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzp. 200 bis 203°, ebenfalls zurückoxydierbar.

## Isatin.

Bei der Untersuchung von Indigosorten, welche reich an Indirubin sind, hat A. G. Perkin[1]) auch Isatin aufgefunden. Der Indigo wurde mit Soda ausgezogen, und die Lösung nach der Neutralisation mit Äther ausgeschüttelt, dabei wurde neben Kämpferol in sehr kleiner Menge eine aus Benzol in orangeroten Nadeln krystallisierende Substanz erhalten, die bei 200° schmolz. Es war Isatin, das die Thiophenreaktion gab. Dieser interessante Befund zeigt, daß die Bildung des Indirubins während der technischen Darstellung des Indigos der bekannten Synthese von Baeyer[2]) folgt Baeyer gelang es 1881 durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Isatin und Indoxyl mit Natriumkarbonat Indirubin zu erhalten (Bd. I, S. 257, 261)

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle CH_2 + OC\left\langle{C_6H_4 \atop CO}\right\rangle NH$$

Indoxyl Isatin

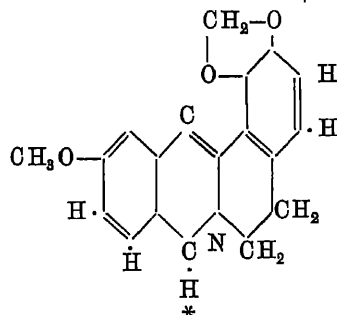
$$= C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle C{=}C\left\langle{C_6H_4 \atop CO}\right\rangle NH + H_2O$$

Indirubin

Es scheint, daß Indirubin sich leicht bildet, wenn der Extrakt der fermentierten Pflanze bei Gegenwart schwacher Alkalien oxydiert wird, dabei vereinigt sich im Sinne obiger Gleichung Isatin mit Indoxyl.

## XIII. Berberin.

Die seinerzeit von H. W. Perkin jun.[3]) für den Farbstoff der Berberideen aufgestellte Konstitutionsformel (Bd. I, S. 241, 251) hat infolge neuerer Untersuchungen eine Veränderung erfahren.

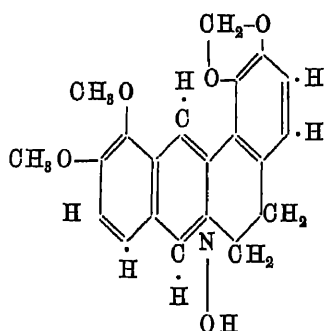
Nach Perkin ist Berberin eine tertiäre Base von der Formel

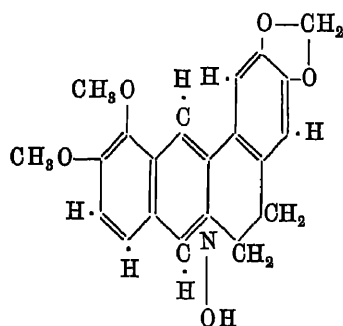
$CH_2$–O
O–
H
C
·H
$CH_3O$–
H·
$CH_2$
H C N $CH_2$
H
*

[1]) A. G. Perkin, Proc chem soc 23, 30 (1907) — [2]) v Baeyer, Ber d deutsch. chem Ges 14, 1754 (1881), 17, 976 (1884) — [3]) H W Perkin jun, Journ chem. soc 55, 88 (1889), 57, 991 (1890).

J. Gadamer[1]) ist indessen zu der Ansicht gelangt, daß dem Berberin diese Formel nicht zukommen kann Erstens ist Berberin optisch inaktiv, das Perkinsche Formelbild besitzt aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (mit einem * bezeichnet).

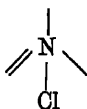
Ferner ist das bisher als das reine Berberin betrachtete, nach dem Verfahren von Gaze[2]) (Bd I, S. 242) aus Acetonberberin dargestellte Präparat nicht die freie Base, sondern ihr Chlorhydrat $C_{20}H_{17}O_4N.HCl + 2 H_2O$[3]).

Versetzt man nach Gadamer saures Berberinsulfat mit der zur Bindung der Schwefelsäure nötigen Menge Baryumhydroxyd, so erhält man eine stark alkalische, braunrote wässerige Lösung. Darin ist die freie Berberinbase, $C_{20}H_{19}O_5N$, enthalten, das Berberiniumhydroxyd. Dies ist eine quaternäre Base

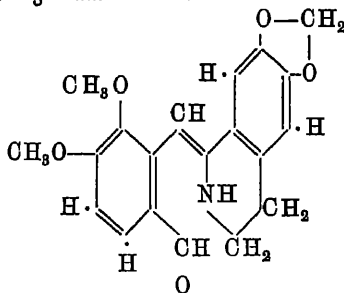
$CH_2$–O, O, H, $CH_3O$, H C, H, $CH_3O$—, H, $CH_2$, C, N, $CH_2$, H, H, OH

Freund[4]) verändert die Gadamersche Formel in sofern etwas, als wegen der nahen Beziehungen des Berberins zum Hydrastin die Stellung der Methylendioxygruppe im vierten Ring verlegt werden muß Die genaue Berberiniumoxydformel wäre also:

O—$CH_2$, $CH_3O$, H H·, –O, C, ·H, $CH_3O$—, H·, $CH_2$, C, N, $CH_2$, H, H, OH

Im Berberinchlorhydrat findet sich dann die salzbildende Gruppe:

[1]) Gadamer, Chemiker-Zeitung 1902, S. 291. — [2]) Gaze, Archiv f Pharm 228, 607. — [3]) Gordin und Merell, ibid 239, 628 — [4]) Freund und Beck, Ber d. deutsch. chem Ges 37, 4673 (1904)

N
Cl

Berberin hat wie das ihm sehr nahe stehende **Hydrastinin** und das **Cotarnin** den Charakter einer sog „**Pseudoammoniumbase**". Versetzt man die braunrote Lösung der freien Berberinbase mit überschüssiger Natronlauge, so entsteht ein hellgelb gefärbter Niederschlag, er löst sich leicht in Äther oder Benzol mit hellgelber Farbe, und aus der ätherischen Lösung kristallisiert nach kurzer Zeit ein citronengelber Körper. Er schmilzt bei 144°, ist wenig alkalisch und ist in Wasser unlöslich, erst nach längerer Berührung damit oder beim Erwärmen verwandelt er sich, unter intensiver Gelbbraunfärbung, in das Berberiniumoxyd.

Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}O_5N$, sie hat die Eigenschaften eines **Aldehydes**, weswegen sie von **Gadamer** **Berberinal** genannt wurde **Berberinal** entsteht aus dem Berberiniumhydroxyd durch Öffnung des zweiten Ringes am N-Atom

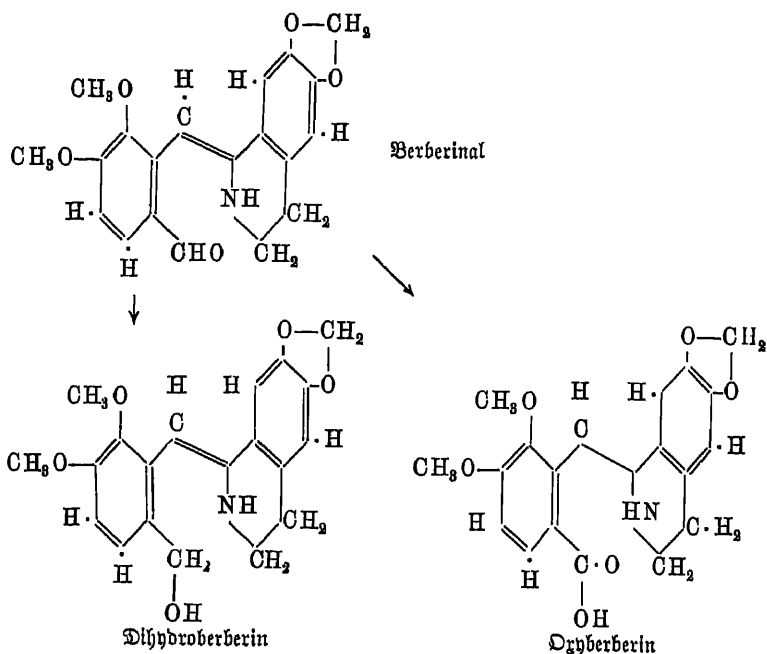
O—$CH_2$
H· O
$CH_3O$ CH ·H
$CH_3O$—
NH $CH_2$
H·
H CH $CH_2$
O

Berberinal

Obgleich das Berberinal, wegen seiner großen Neigung in das Hydroxyd überzugehen, nicht zu einer Säure oxydiert werden konnte, so ließ sich seine Aldehydnatur doch auf folgendem Wege beweisen Erwärmt man Berberinal mit 30 proz. Natronlauge auf dem Wasserbade, so verhält es sich gerade so wie ein aromatischer Aldehyd, das heißt, es entsteht daraus ein Alkohol und eine Säure. Es schmilzt und wird wieder fest, beim Behandeln mit Schwefelsäure geht **Dihydroberberinsulfat** in Lösung, **Oxyberberin** bleibt zurück Letzteres ist schon von **H W Perkin**[1]) bei der Oxydation von Berberin in kleiner Menge erhalten worden (Bd I, S. 246).

**Dihydroberberin**, $C_{20}H_{21}O_5N$, ist eine neue Verbindung, ein Alkohol mit der Gruppe $CH_2$ OH Es kristallisiert (aus Äther) in gelben Kristallen vom Schmelzp. 162 bis 164°, das Hydrochlorid ist dem des Berberins ähnlich, nur leichter löslich. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Ammoniak als äußerst fein verteilter, in Äther leicht löslicher Niederschlag abgeschieden. Die freie Base wird leicht, schon durch den Luftsauerstoff, zu Berberin oxydiert. Die Alkalispaltung verläuft folgendermaßen

[1]) H. W. **Perkin**, Journ. chem soc 57, 991 (1890)

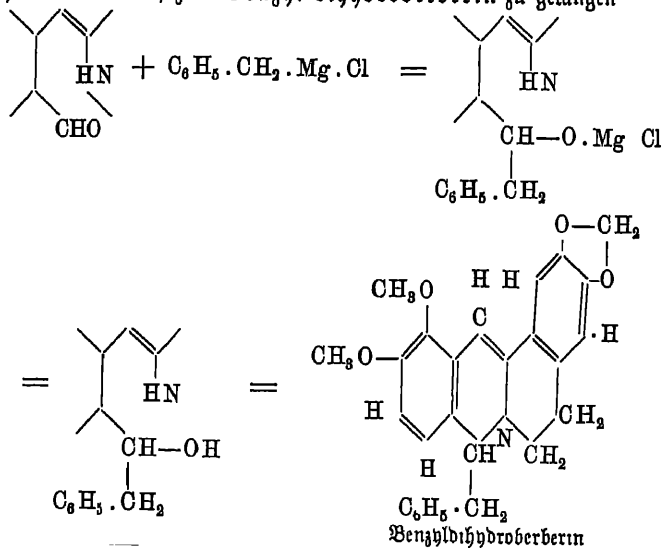
Berberinal

Dihydroberberin

Oxyberberin

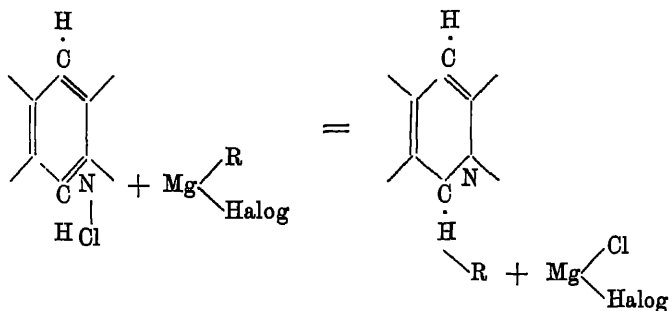
Die Aldehydnatur des Berberinals konnte ferner von Freund und Beck[1]) dadurch bewiesen werden, daß es ihnen gelang, mit Hilfe der Grignardschen Reaktion Benzylmagnesiumchlorid anzulagern und so zu einem Derivate des Dihydroberberins, zum Benzyl-dihydroberberin zu gelangen

$$\text{HN, CHO} + C_6H_5 . CH_2 . Mg . Cl = \text{HN, } CH{-}O . Mg\ Cl,\ C_6H_5 . CH_2$$

$$= \text{HN, } CH{-}OH,\ C_6H_5 . CH_2 =$$

Benzyldihydroberberin

[1]) Freund und Beck, l. c.

So wurde das Benzyldihydroberberin dargestellt, citronengelbe, rhombische Täfelchen, Schmelzp. 161 bis 162° Derivate des Dihydroberberins entstehen übrigens auch sehr glatt direkt aus Berberinsalzen mit Magnesiumalkylhalogeniden nach Grignards Verfahren, vermutlich lagert sich die Magnesiumverbindung an die Doppelbindung zwischen Stickstoff und α-Kohlenstoff an:

```
      H                                          H
      ·                                          ·
      C                                          C
  \ /  \\ /                                  \ /  \\ /
   ||    |                                    ||    |
   ||    |                  =                 ||    |
  / \  // \       /R                         / \   / \
     C N     + Mg<                              C N
     |  |         \Halog                        ·
     H Cl                                       H
                                                 \       /Cl
                                                  R + Mg<
                                                         \Halog
```

Ausgehend vom Berberincyanid und Chlorhydrat wurden von Freund und Beck dargestellt:

Benzyldihydroberberin (siehe oben).

Methyldihydroberberin, gelbe Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp 134 bis 135°.

Phenyldihydroberberin, bräunlichgelbe, glänzende, zugespitzte Täfelchen (aus Alkohol und Eisessig mit Ammoniak), Schmelzp. 195°.

## Tetrahydroberberin.

E. Schmidt[1]) hat gefunden, daß Canadin, die Base aus der Wurzel von Hydrastis canadensis, durch Behandlung mit Jod in alkoholischer Lösung in Berberin übergeht, Berberin selbst wird durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in das mit Canadin isomere Tetrahydroberberin verwandelt. $C_{20}H_{21}NO_4$ (Bd I, S. 244)

Gadamer[2]) gelang es nun zu zeigen, daß diese Isomerie eine physikalische ist, denn Tetrahydroberberin, das optisch inaktiv ist, ist nichts anderes als die racemische Form der optisch aktiven Canadine Die Spaltung des Tetrahydroberberins, die allerdings keine quantitative war, sondern im Maximum 25 Proz. erreichte, wurde vermittelst o-Bromcamphersulfosäure ausgeführt

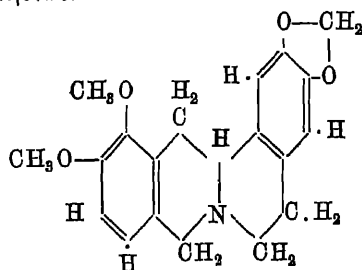
Während für das natürliche Canadin folgende physikalischen Konstanten gefunden worden waren Schmelzp 132 bis 133°, $[\alpha]_D^{20} = -298{,}05°$ (0,2517 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform), wurden für die Spaltungsprodukte des Tetrahydroberberins gefunden

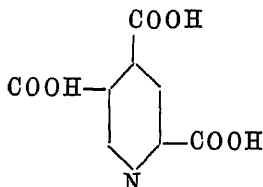
[1]) E Schmidt, Beilsteins Handbuch d organ Chem, 3 Aufl, 3, 798 (1897). — [2]) Gadamer, Arch d Pharm 239, 648 (1901) Chem Centralbl. 1902, I, 265

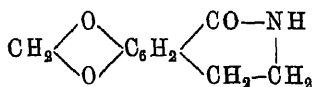
l-Base. Schmelzp. 132 bis 133°, $[\alpha]_D^{20} = -298,2°$ (0,2520 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform).

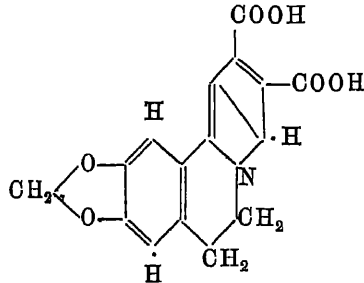
d-Base Schmelzp 139 bis 140°, $[\alpha]_D^{20} = +297,43°$ (0,2537 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform).

Diese Spaltung des Tetrahydroberberins in e- und d-Canadin steht in Übereinstimmung mit der von Perkin[1]) für das Tetrahydroberberin aufgestellten Konstitutionsformel

O—CH₂, H·, -O, CH₃O, H₂, C, H, ·H, CH₃O—, H, N, C.H₂, H, CH₂, CH₂

Von J. J. Dobbie und A. Lander[2]) wird auf die Beziehungen zwischen Corydalin und Berberin hingewiesen. Behandelt man Berberin ebenso, wie dies mit Corydalin zur Gewinnung der Corydinsäure[3]) geschah, mit verdünnter Salpetersäure (etwa 1 : 20), indem man es damit auf dem Wasserbade erwärmt, und dampft dann ein, so wird eine Säure, $C_{16}H_{11}NO_6$, vom Schmelzp. 285° erhalten, die Berberidinsäure Sie ist in ihren Eigenschaften der Corydinsäure sehr ähnlich. Die Säure ist zweibasisch, und da sie keine Methoxylgruppen mehr enthält, ist sie durch Zerstörung desjenigen Ringes, welcher diese Gruppen enthält, gebildet worden Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die von Weidel[4]) sowohl als von Ahrens[5]) aufgefundene Berberonsäure (Bd. I, S. 244)

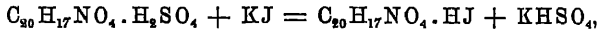
COOH, COOH—, —COOH, N

und das von Perkin[6]) entdeckte ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid (Bd I, S 246)

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_2\langle{}^{CO-NH}_{CH_2-CH_2}$$

[1]) Perkin, l. c. — [2]) Dobbie und Lander, Proc. chem soc 17, 255. Centralbl 1902, I, S 358 — [3]) Dieselben, Journ chem. soc 71, 657 (1897) Centralbl 1897, II, S 133, 313. — [4]) Weidel, Ber d deutsch. chem Ges. 12, 410 (1879) — [5]) Ahrens, ibid. 29, 2996 (1896). — [6]) H. W Perkin, Journ chem soc 57, 991 (1890)

Berberidinsäure bildet, aus Wasser umkrystallisiert, gelblich braune prismatische Krystalle, Schmelzp. 285° unter Zersetzung (schwärzen sich bei 235°). Sie ist sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther und in Chloroform. Saures Silbersalz (aus der wässerigen Lösung mit $AgNO_3$), $C_{16}H_{10}O_6N.Ag$, gelbbraune Nadeln. Die Säure hat vielleicht die Konstitution [1])

## Quantitative Bestimmung des Berberins.

Methoden zur quantitativen Bestimmung des Berberins in Pflanzen sind von H. M. Gordin[2]) ausgearbeitet worden.

Die erste Methode beruht darauf, daß beim Fällen einer wässerigen Lösung von saurem Berberinsulfat mit überschüssigem Jodkalium ein farbloses Filtrat erhalten wird, indem für jedes Molekül Berberin ein Molekül einer einbasischen Säure frei wird

$$C_{20}H_{17}NO_4.H_2SO_4 + KJ = C_{20}H_{17}NO_4.HJ + KHSO_4,$$

letztere wird durch Titration bestimmt. Andere Berberinsalze müssen erst durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit $H_2SO_4$ in das saure Sulfat verwandelt werden.

Die zweite Methode gründet sich auf die Beobachtung, daß Berberin aus neutralen oder nur schwach sauren, sehr verdünnten wässerigen Lösungen durch überschüssige Jodkaliumlösung quantitativ ausgefällt wird und sich dadurch von fast allen, das Alkaloid in der Pflanze begleitenden Körpern trennen läßt. Das schwer lösliche Berberinhydrojodid kann quantitativ in das unlösliche Berberinaceton übergeführt werden.

Gordin hat besonders die zweite Methode zur quantitativen Berberinbestimmung genau ausgearbeitet, es werden 5 bis 20 g der zu untersuchenden pulverisierten Pflanze mit heißem Alkohol extrahiert, der nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibende Rückstand wird in 20 bis 40 g Wasser gelöst, filtriert und mit Jodkalium geprüft. Der Nachweis gelingt noch mit einer Lösung, die nur 0,01 Proz. Berberin enthält.

Mit Hilfe dieser Prüfungsmethode wurde Berberin in Berberis vulgaris und aquifolia, in Hydrastis canadensis, Xanthorrhiza aquifolia (neu) und in Coptis trifolia aufgefunden. Dagegen ist der Farbstoff nicht enthalten, entgegen den Literaturangaben, in Pareira brava, Menispermum canadense, Cocculus palmatus, sowie in Jeffersonia diphylla.

Schlotterbeck[3]) hat im Stachelmohn, Argemone mexicana, Berberin nachgewiesen.

[1]) Eine Revision dieser nicht sehr wahrscheinlichen Formel wäre wünschenswert. — [2]) Gordin, Arch. d. Pharm. 239, 638, 240, 146 (1901). Chem. Centralbl. 1902, I, S. 227, 822. — [3]) Schlotterbeck, Journ. amer. chem. soc. 24, 238 (1902). Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1171.

## XIV. Ellagsäure.

Die Ellagsäure wurde zuerst von Chevreul[1]) in den Galläpfeln aufgefunden und von Braconnot[2]) näher untersucht. Pelouze[3]) analysierte sie und stellte fest, daß sie die Zusammensetzung $C_7H_4O_4$ habe Merklein und Wöhler[4]) fanden jedoch $C_{14}H_6O_8$ Sie nannten die Säure Benzoarsäure, weil sie sie in den Benzoaren, gewissen Darmsekretionen wilder, persischer Ziegen vorfanden Mit großer Wahrscheinlichkeit vermutete Wöhler[5]) ihre Gegenwart in den Beuteln von Castoreum canadense

In großer Verbreitung findet sich Ellagsäure im Pflanzenreiche als Begleiterin von Gerbstoffen, zu welchen sie in naher Beziehung steht, und aus denen sie sekundär entstanden zu sein scheint. Die Eichenrinde[6]), die Stammrinde von Abies excelsa[7]), Caesalpinia coriaria[8]) (südamerikanischer Strauch), die Dividivischoten, die Myrobolanen[9]), die Granatwurzelrinde[10]), das Holz von Quebracho colorado[11]), die Blätter von Arctostaphylos Uva Ursi, von Haematoxylon Campeachianum und von Coriaria myrtifolia[12]) enthalten Ellagsäure in wechselnden Mengen. Ellagsäure bzw. Ellagengerbsäure ist in Gerbstoffen enthalten, die aus Samen und Früchten gewonnen werden und die von Verbindungen der Quercetinreihe frei sind, so findet sie sich namentlich vor in den Eicheln von Quercus Aegilops, in den Samenhülsen von Caesalpinia coriaria, in den unreifen Früchten von Terminalia Chebula, in den Samenhülsen von Caesalpinia brevifolia[13]). Ihr Vorkommen im Tierreich findet wohl darin seine Erklärung, daß die Tiere, bei denen Benzoarbildung stattfindet, sich von gerbsäurehaltigen Pflanzen ernähren, deren Gerbsäuregehalt sich bei der Verdauung in Ellagsäure verwandelt. Dank ihrer großen Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien entzieht sich letztere der Verdauung

Je nach dem Ausgangsmaterial ist die Darstellung der Säure verschieden.

### Darstellung aus Benzoaren[14]).

Die Benzoaren, von der Kernmasse befreit, werden sehr fein zerrieben, das Pulver wird in einem luftdicht schließenden und ganz anzufüllenden Apparate mit einer mäßig starken Lösung von Kalihydrat übergossen und damit bis zur Auflösung bewegt. Die Kalimenge muß man so treffen, daß sich weder ellagsaures Kalium unaufgelöst absetzt, noch ein zu großer Kaliüberschuß bleibt. Auch darf man weder Wärme anwenden, noch die Lösung zu lange stehen lassen, weil in beiden Fällen die Ellagsäure durch das überschüssige Alkali eine Veränderung zu erleiden scheint, und die Ausbeute nachher viel geringer aus-

[1]) Chevreul, Ann. Chim. Phys. (2) 9, 329 — [2]) Braconnot, ibid 9, 187. — [3]) Pelouze, ibid. 54, 356 — [4]) Ann. Chem Pharm. 55, 129 (1845) — [5]) Ibid 67, 361 (1848). — [6]) Etti, Monatsh. d Chem 1, 226 (1880) — [7]) Strohmer, ibid. 2, 539 (1881). — [8]) Löwe, Fresenius' Zeitschr f. analyt. Chem 14, 40 — [9]) Aus Indien kommende Früchte aus der Gattung Terminalia — [10]) Rembold, Ann. Chem Pharm 143, 288 (1867) — [11]) Perkin und Gunnel, Journ. chem. soc. 69, 1307 (1896) — [12]) Perkin, ibid 77, 424 (1900) — [13]) Derselbe, ibid. 71, 1137 (1897) — [14]) Merklein und Wöhler, l c

fällt. Besonders muß man dafür sorgen, daß in dem Gefäße möglichst wenig Luft bleibe Die Lösung hat eine safrangelbe Farbe. Sie wird durch Abheben vom Bodensatz getrennt, durch Einleiten von Kohlensäure wird das neutrale Kaliumsalz gefällt. Dieses bildet einen dicken, anfangs fast weißen, nachher blaß grünlichgrau werdenden Niederschlag, den man abfiltriert, ohne ihn umzurühren, einige Male mit kaltem Wasser auswäscht und zwischen Löschpapier auspreßt. Die ablaufende Flüssigkeit hat eine gelb- oder grünlichbraune Farbe. Sie enthält noch etwas Ellagsäure, die man sogleich, ehe sie durch Luft zerstört wird, mit Salzsäure ausfällt und in das Kaliumsalz verwandelt. Das gefällte Kaliumsalz wird durch Umkrystallisieren gereinigt und mit Salzsäure die Ellagsäure ausgefällt.

### Darstellung aus Eichenrinde [1])

Die gröblich zerkleinerte Eichenrinde wird bei 40 bis 50° getrocknet, gepulvert und mit verdünntem Alkohol in der Wärme ausgezogen. Diese Lösung wird mit Äther und Essigäther ausgeschüttelt, der ätherische Extrakt abgezogen und verdunstet. Der alkoholhaltige Rückstand setzt einen weißlichgelben krystallinischen Niederschlag von Ellagsäure ab. In ganz analoger Weise isoliert man sie aus der Rinde von Abies excelsa [2]).

### Darstellung aus Dividivischoten [3]).

Die zerkleinerten Schoten werden kalt wiederholt mit Weingeist erschöpft, die dunkle Lösung wird durch Flanell geschlagen und darauf der Weingeist destilliert. Der sirupdicke Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung trübt sich unter Abscheidung eines braunen Körpers, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wird, er besteht aus Ellagsäure Obgleich in Alkohol an und für sich unlöslich, kann die Ellagsäure in diesem Falle doch damit ausgezogen werden.

Löwe erhielt aus den Mutterlaugen, die bei der Darstellung der Säure aus Dividivi abfallen, eine Gallusgerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$, Ellagengerbsäure, die in Lösung beim Erhitzen auf 108 bis 110° im geschlossenen Rohre in Ellagsäure übergeht. Diese Gerbsäure ist verschieden von der gewöhnlichen, welche unter diesen Bedingungen keine Spur von Ellagsäure bildet.

Auf dieser Tatsache fußend, dampfen Barth und Goldschmidt [4]) die nach Löwe dargestellte wässerige Lösung ab und nehmen den hinterbliebenen Sirup mit kochendem Wasser auf. Es trennen sich hierbei große Mengen ziemlich reiner Ellagsäure ab, die mit Alkohol gewaschen werden. Aus 30 kg Dividivischoten erhielten sie 255 g der Säure aus der alkoholischen und nahezu 1 kg aus der wässerigen Lösung.

Nimmt man die Schoten direkt mit Wasser auf, und verfährt man nach dieser Arbeitsweise, so kann man sogar die Alkoholbehandlung umgehen

[1]) Etti, l c — [2]) Strohmer, l. c. — [3]) Löwe, l. c — [4]) Barth und Goldschmidt, Ber d deutsch chem. Ges 11, 846 (1878)

Die Darstellung der Ellagsäure ist Gegenstand eines Patentes[1]) geworden, nach welchem die chemische Fabrik Dr. A. Heinemann gerbstoffhaltige Materialien zunächst mit siedendem Wasser auszieht, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und den Rückstand, der jetzt freie Ellagsäure enthält, mit Ätznatron behandelt Das Natriumsalz wird hierauf mit Salmiak in das unlösliche Ammoniumsalz verwandelt, dieses mit Wasser gewaschen und mit Mineralsäure die freie Säure abgeschieden.

Nach einem anderen Patente derselben Firma[2]) werden gerbstoffhaltige Rohstoffe (Dividivi, Algarobilla) zunächst mit siedendem Wasser extrahiert, der wässerige Extrakt wird auf die Dichte von 1,2 eingekocht. Hierbei geht alle Ellagsäure aus dem amorphen in den in Wasser unlöslichen krystallinischen Zustand über und scheidet sich in dieser Form vollständig ab

Später zeigte sich (Zusatzpatent), daß ein anhaltendes Kochen des wässerigen Extraktes genügt, um die Überführung in den krystallinischen Zustand zu bewirken.

## Bildungsweisen der Ellagsäure.

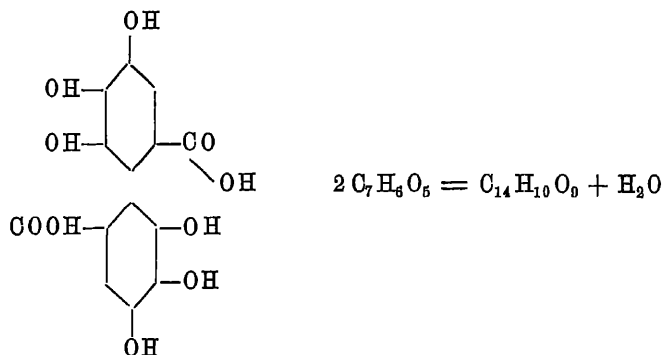
Ellagsäure bildet sich leicht beim Schimmeln von Galläpfeln[3]) Wird eine Gerbsäurelösung mit Galläpfelaufguß behandelt und einige Zeit sich selbst überlassen, so bilden sich beträchtliche Mengen Ellagsäure.

Pyrogallolgerbstoffe pflegen auf der Oberfläche des Leders die sogenannte „Blume" niederzuschlagen Diese besteht nach Nierenstein[4]) im wesentlichen aus Ellagsäure Diese Bildung auf dem Leder ist entweder durch Synthese aus Gallussäureestern oder durch Zerfall von im Gerbstoff präformierten Ellagsäureglykosid zu erklären.

### Aus Gallussäure und Arsensäure[5]).

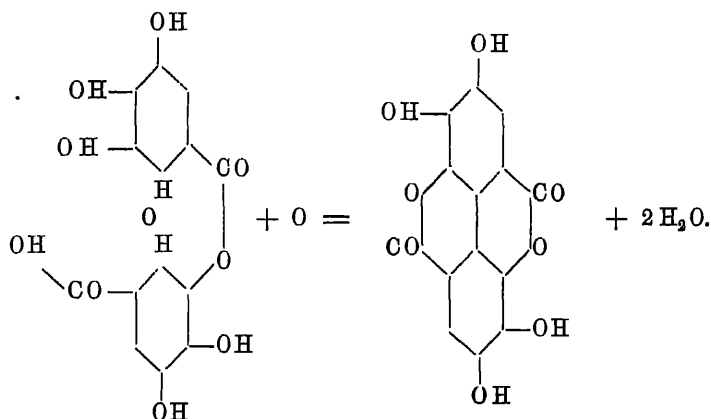
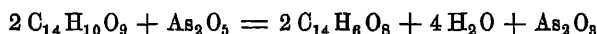
Kocht man Gallussäurelösung mit Arsensäure, so bewirkt letztere, ohne dabei reduziert zu werden, eine Verkettung von zwei Molekülen Gallussäure. Hierbei entsteht Digallussäure

```
            OH
            |
    OH—/‾‾‾‾\
    OH—\____/—CO
                 \OH
COOH—/‾‾‾‾\—OH
     \____/—OH
        |
        OH
```

$$2\,C_7H_6O_5 = C_{14}H_{10}O_9 + H_2O$$

[1]) D R-P Nr. 133458 vom 11 Sept. 1901 — [2]) D R-P Nr. 137033 u 137034 vom 13. Nov 1901 — [3]) Schiff, Ber d deutsch chem Ges 12, 1533 (1879) — [4]) Nierenstein, Kollegium 1905, S. 21. — [5]) Löwe, Zeitschr f Chem 1868, S 603.

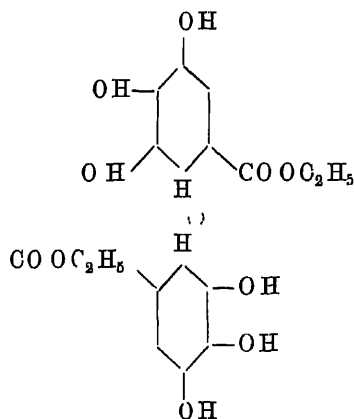
Wird die Masse eingetrocknet und mehrere Stunden auf 160° erhitzt, so wird Digallussäure unter Reduktion der Arsensäure in Ellagsäure übergeführt:

$$2\,C_{14}H_{10}O_9 + As_2O_5 = 2\,C_{14}H_6O_8 + 4\,H_2O + As_2O_3$$

OH OH— OH — H O H OH CO CO O + O = OH OH— O CO CO O —OH OH + 2 H₂O. —OH OH

## Aus Gallussäureester mit Natriumcarbonat[1])

Erwärmt man Gallussäureester mit etwas überschüssiger Natriumcarbonatlösung, so bildet sich leicht Ellagsäure, und zwar scheidet sie sich als saures Natriumsalz aus, $C_{14}H_{15}O_8Na + H_2O$

Diese Bildungsweise, welche unter Austritt von Alkohol und Wasser unter Aufnahme von Sauerstoff stattfindet, wird begünstigt durch einen kräftigen Luftstrom[2])

OH OH— OH H COOC₂H₅ H COOC₂H₅ —OH —OH OH

Diese Methode kann als bequeme Darstellungsweise der Ellagsäure empfohlen werden.

[1]) Ernst u Zwenger, Ann Chem Pharm 159, 32 (1871) — [2]) Kostanecki, Privatmitteilung

Durch Einwirkung von Natriumbicarbonat auf Gallussäureester entsteht in der Kälte zunächst keine dem Natriumsalz der Ellagsäure entsprechende Verbindung, wohl aber beim längeren Stehen oder beim Erhitzen. Besonders leicht entsteht mit Kaliumcarbonat ellagsaures Kalium als gelber kristallinischer Niederschlag. Auch mit Ammoniak liefert der Äther bei Luftzutritt ellagsaures Ammonium, das als grünlichgelbes, in Ammoniak kaum lösliches Pulver sich niederschlägt Dieser Ausscheidung geht eine schöne Rotfärbung der Lösung voran.

Nach Herzig und Marianne v. Bronneck[1]) wurde die beste Ausbeute — 50 Proz. des Esters — auf folgende Art erzielt. Auf je 10 g des Esters werden 25 ccm Ammoniak und 175 ccm Wasser angewendet, es tritt zuerst Lösung ein, dann aber scheidet sich sehr bald (nach 10 bis 15 Minuten) beim Einleiten von Luft ellagsaures Ammonium aus Nach zweitägigem Durchleiten von Luft war es nach dem Abfiltrieren des Niederschlages in der Regel nicht mehr möglich, eine Ausscheidung hervorzurufen.

Ellagsäure entsteht auch bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Tannin Es wurden 100 g Tannin angewendet auf 250 ccm Ammoniak und 1750 ccm Wasser, die Bildung der Ellagsäure ging ziemlich glatt vor sich Der Versuch wurde zweimal wiederholt und es konnten etwa 20 Proz. des angewandten Tannins an Ellagsäure gewonnen werden Dieser Versuch ist in vieler Beziehung interessant, ganz besonders aber deshalb, weil dadurch das Vorkommen der Ellagsäure in der Natur eine Erklärung findet

### Aus Tannin (bzw Gallussäure) mit Jod[2])

Tannin (bzw. Gallussäure) verwandelt sich bei Gegenwart von Jod nur äußerst träge in Ellagsäure. Grießmayer erwärmte 60 g metallisches Jod und 60 g Gerbsäure in 800 ccm Wasser in einer geschlossenen Flasche unter Schütteln bei 92°. Nach vier bis sechs Tagen entstand ein schwarzer, kristallinischer Niederschlag. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, mußte die Behandlung auf fünf bis sechs Wochen ausgedehnt werden.

### Aus Gallussäure und Kaliumpersulfat

Perkin und Nierenstein[3]) behandeln eine Lösung von 10 g Gallussäure in 100 ccm siedendem Eisessig mit 5 ccm Schwefelsäure und fügen allmählich 10 g feingepulvertes Kaliumpersulfat hinzu. Es erfolgt eine heftige Reaktion. Aus der klaren Lösung, welche rasch eine braune Farbe annimmt, scheiden sich allmählich kleine, prismatische Nadeln ab. Nachdem das Sieden sich gemäßigt hat, erhitzt man noch gelinde und gießt dann in Wasser, es fällt ein sandiger Niederschlag von Ellagsäure aus[4])

[1]) Monatsh. f Chem 29 (1908) — [2]) Grießmayer, Ann Chem Pharm. 160, 50 (1871) — [3]) Proc chem soc. 21, 185 (1905) — [4]) Gallussäure und salpetrige Säure Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Prof Nietzki erhält man etwa 60 Proz Ellagsäure, wenn man Gallussäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit behandelt

## Eigenschaften der Ellagsäure

Gelbliches Krystallpulver Spez Gew. = 1,667 bei 18° [1]) Sublimiert iter teilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen. In kochendem Wasser ist die ine Säure nur sehr wenig löslich, kaum in Alkohol, in Äther ist sie völlig ilöslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit citronengelber Farbe f, auf Wasserzusatz fällt sie unverändert aus dieser Lösung aus. Die Zu- mmensetzung der Ellagsäure wurde zuerst von Merklein und Wöhler (siehe en) als $C_{14}H_{6}O_{8}$ festgestellt. Sie krystallisiert mit zwei Molekülen Kry- illwasser Unter 100° wird dieses nur spärlich abgegeben Barth und oldschmiedt[2]) beobachteten, daß lufttrockene Ellagsäure, mehrere Tage auf ) bis 80° erwärmt, nicht einmal ½ Proz. ihres Gewichtes verlor

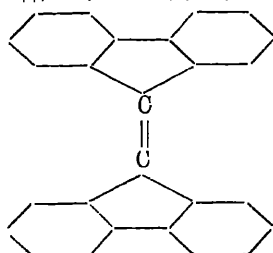
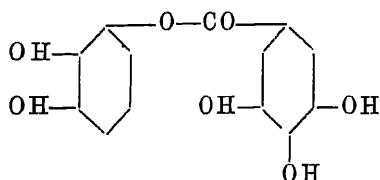
Dasselbe Verhalten zeigt sich in vacuo über Schwefelsäure. Bei 100° dagegen tweicht das Wasser Nach Rembold[3]) genügt das Erhitzen auf 128°, um beiden Moleküle Krystallwasser zu vertreiben, während Schiff[4]) behauptet, bei 100° getrocknete Säure verliere bei 180° aufs neue Wasser Hat in die Säure bei 100 bis 120° getrocknet, so nimmt sie an feuchter Luft das lorene Wasser wieder auf, war sie aber auf 200° und darüber erhitzt, so ibt sie nachher an der Luft wasserfrei. Ellagsäure löst sich in Kalilauge t tiefgelber Farbe, die Lösung färbt sich an der Luft tief rotgelb und scheidet warze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium, $K_{2}C_{12}H_{4}O_{7}$, aus[5]). ergießt man Ellagsäure mit Eisenchlorid, so färbt sie sich sogleich grünlich, in tief graugrün und verwandelt sich zuletzt, besonders beim Erhitzen, in eine durchsichtige, schwarzblaue, tintenähnliche Flüssigkeit. Vermischt man diese t schwefliger Säure, so gelatiniert sie nach kurzer Zeit, wird aber bald wieder ssig und entfärbt sich besonders beim Erwärmen unter Abscheidung von lagsäure.

Ein charakteristisches Verhalten zeigt sie gegenüber salpetrige Säure ent- tender Salpetersäure. Man bemerkt nämlich eine blutrote Färbung, die beim rdünnen bestehen bleibt, nach einiger Zeit jedoch gelb wird

Mit Zinn und Salzsäure findet keine Einwirkung statt, besonders weil Säure sich hierbei nicht in Lösung bringen läßt[6]). Sie widersteht der nwirkung von Jodwasserstoff, sowie von konzentrierter Salzsäure 280°. Sogar durch Jodwasserstoff und Phosphor im Rohre bei 200° d sie nicht angegriffen

Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen γ-Hexaoxydi- enyl, $C_{12}H_{4}(OH)_{6}$, und (nicht sicher) die Säuren Rufohydroellag- ire[7]), $C_{14}H_{10}O_{6}$ und $C_{14}H_{10}O_{6}$ und $C_{14}H_{10}O_{7}$, Glaukohydroellag- ire[6]). Die letztere bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, schwer löslich in isser, leicht in Alkohol Gibt mit Eisenchlorid eine blaue und hierauf eine ine Färbung. Auch mit Ferrosulfat entsteht eine blaue Färbung[8]).

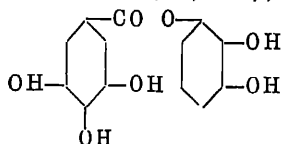
[1]) Merklein u Wöhler, l c. — [2]) Barth u Goldschmiedt, Ber d. tsch. chem Ges 12, 1239 — [3]) Ibid 8, 1494 — [4]) Ann Chem Pharm. ), 43 — [5]) Merklein u Wöhler, l. c — [6]) Cobenzl, Monatsh f Chem 71 — [7]) Rembold, l c. — [8]) Während des Druckes dieses Abschnittes erschien

Wird Ellagsäure mit der fünfzehnfachen Menge Zinkstaub in wei Glasröhren im Wasserstoffstrome geglüht, so entsteht Fluoren, und zwar einer Ausbeute von 25 bis 30 Proz., wenn die Temperatur bei beginnen schwacher Rotglut gehalten wird. Daneben entsteht etwas Diphenyl und roter Kohlenwasserstoff, wohl Dibiphenylenäthen·

Kocht man Ellagsäure während mehrerer Minuten mit sehr konzentrier Kalilauge, so entsteht nach Barth und Goldschmiedt Hexaoxybiphenyle keton, $C_{18}H_8O_7$ Perkin[1]) faßt diesen Körper als Pentaoxybiphenyl methylolid auf

Pentacetylverbindung $C_{18}H_8O_7(C_2H_3O)_5$, farblose Prismen, Schme punkt 217 bis 219°.

Pentabenzoylverbindung $C_{13}H_8O_7(C_7H_5O)_5$, farblose Platt Schmelzp 257 bis 259°

Schmilzt man Ellagsäure mit überschüssigem Ätzkali, so entsteht β-Hex oxybiphenyl (40 bis 50 Proz. der angewandten Säure) und mit Ätznatr neben letzterem mehr γ-Hexaoxybiphenyl[2]).

Was die färbenden Eigenschaften der Ellagsäure betrifft, so sie ein charakteristischer Beizenfarbstoff, und zwar zieht sie besonders gut c Chrombeize, auf chromierter Wolle erhält man ein hübsches, reines, zieml

eine Abhandlung von Nierenstein (Ber d deutsch. chem Ges 41, 1649 [190 worin gezeigt wird, daß Glaucohydroellagsäure nicht existiert Bei der Red tion der Ellagsäure entsteht Pentaoxybiphenylmethylolid

(A. G. Perkin u. Nierenstein, Journ chem. soc. 87, 1420 (1905)

[1]) l c. — [2]) Barth u. Goldschmiedt, Ber. d. deutsch chem Ges 12, 12 (1879)

räftiges Olivgelb von großer Lichtechtheit. Auf Eisenbeize entsteht ein un-
edeutendes Schwarz.

## Salze der Ellagsäure.

$K_2 . C_{14}H_4O_8$ Ellagsäure wird in kaustischem Alkali gelöst und mit
Kohlensäure gefällt Nach dem Trocknen leichte, lockere Masse, unter dem
Mikroskop bildet das Salz eine Verwebung von durchsichtigen, oft fächerformig
vereinigten Prismen, meist gefärbt, schwierig blaßgelb zu erhalten In kaltem
Wasser wenig löslich, in heißem bedeutend mehr mit grünlicher Farbe. Verliert
ein Krystallwasser so leicht, daß es schon beim Kochen wasserfrei wird (Wöhler,
Merklein).

$K_3\ C_{14}H_5O_9 = K_2\ C_{14}H_4O_8 . KOH$ entsteht aus dem Dikaliumsalz
oder aus der Säure durch Übergießen mit alkoholischem Kali Tief citronen-
gelbes Pulver, mikroskopische durchsichtige Prismen. Wird an der Luft rasch
schwarzgrün und geht nach einiger Zeit in neutrales Salz und Kaliumcarbonat
über (Wöhler, Merklein).

$Na_2 . C_{14}H_4O_8 + H_2O$ Durch Kochen von Ellagsäure mit Soda (Barth,
Goldschmiedt) oder durch Lösen in kaustischem Alkali und Fällen mit Kohlen-
säure (Wöhler, Merklein). Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser
An der Luft leicht veränderlich unter Grünfärbung, besonders im feuchten
Zustande.

$Na\ C_{14}H_4O_8 + H_2O$. Durch Erwärmen von Gallussäureester mit
Sodalösung (Ernst, Zwenger) Citronengelbe, seideglänzende Nadeln, etwas
löslich in heißem Wasser.

Ammoniumsalz. Ammoniak löst nur unbedeutende Mengen Säure
auf. Das neutrale Salz entsteht durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Chlor-
ammonium oder durch Überleiten von Ammoniakgas über Ellagsäure.

Baryum und Kalksalz, in heißem Wasser unlöslich, werden an der
Luft grün und ziehen Kohlensäure an.

Bleisalz Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Ellagsäure mit
alkoholischem Bleiacetat. Gelber, amorpher Niederschlag (Wöhler, Merklein).

Tetracetylellagsäure, $C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_4$ Durch zweitägiges Kochen
von Ellagsäure mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid [1])
erhalten. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt nach Perkin und Nierenstein [2])
bei 343 bis 346°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig Gibt nicht
die Eisenchloridreaktion der Ellagsäure.

Tetrabenzoylellagsäure, $C_{14}H_2O_8(C_7H_5O)_4$ (Goldschmiedt und
Jahoda). Man kocht Ellagsäure mit einem großen Überschuß von Benzoyl-
chlorid. Gelblich weißes, sehr lockeres Pulver Schmilzt auf dem Platinblech
Selbst durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 300° im Rohre
konnte keine weitere Benzoylgruppe eingeführt werden

[1]) Schiff, Ann Chem Pharm 170, 79 (1873) Barth u Goldschmiedt,
Ber. d deutsch chem Ges 12, 1241 (1879) Goldschmiedt und Jahoda,
Monatsh f Chem 13, 51 (1892). — [2]) Proc. chem soc. 21, 185

Alkylderivate der Ellagsäure[1]) Die Einführung von Alkylen erfolgt mittels Jodalkyl und Alkali, sowohl im offenen Gefäße als auch im Autoklaven bei 150° nur sehr langsam und selbst bei wiederholter Behandlung nur sehr unvollständig, wie dies nach Zeisels Methode festgestellt wurde

Monomethylellagsäure, $C_{14}H_5O_7(OCH_3)$. Ellagsäure wird mit einer 4 bis 5 Mol. Kaliumhydroxyd entsprechenden Menge 10proz. Lauge und einem Überschuß von Jodmethyl sieben bis acht Stunden auf 150° erhitzt, dann wird noch einige Male Jodmethyl und Alkali zugesetzt und das Erhitzen wiederholt. Schwach gelbes, nicht deutlich krystallinisches Pulver, mit Eisenchlorid verrieben wird es nicht gefärbt, während Ellagsäure hierbei sehr schnell eine tintenartige Flüssigkeit liefert. Unlöslich in kaltem Alkali, aus heißen Lösungen in starkem Alkali scheidet sich zuweilen ein hellgelbes Kaliumsalz aus Durch Schütteln an der Luft wird eine alkalische Lösung nicht gefärbt. Nahezu unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, zersetzt sich, ohne zu schmelzen auf dem Platinblech.

Monomethylellagsäurediacetat, $C_{14}H_3O_7(OCH_3)(C_2H_3O)_2$ Entsteht beim vierstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure Weißes krystallinisches Pulver. Schmilzt auf dem Platinblech.

Dimethylellagsäure Aus Ellagsäure mit Jodmethyl und Alkali im Überschuß während 40 Stunden bei 150 bis 160° In Laugen unlöslich, in allen angewandten Lösungsmitteln (etwas in Essigsäureanhydrid) so gut wie unlöslich. Mikrokrystallinisches Pulver. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und wird in dem Maße, als diese Wasser anzieht, in nahezu weißen Kryställchen wieder abgeschieden. Ganz indifferent gegen Eisenchlorid.

Tetramethylellagsäure. Besser als mit Dimethylsulfat geht die Methylierung mit Diazomethan. Fein zerriebene, reine und entwässerte Ellagsäure wurde in eine ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt Nach Herzig und Polack[2]) suspendiert man die Säure in ätherischem Diazomethan Wenn nach dreitägigem Stehen der abdestillierte Äther noch Diazomethan enthält, ist die Operation beendet. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich Reagiert nicht mit Eisenchlorid In kaltem Alkali erst nach längerem Kochen löslich Diese Lösung ist hellgelb gefärbt und dunkelt an der Luft nicht nach. Während aus einer alkalischen Lösung von Ellagsäure durch Kohlensäure ein Salz gefällt wird, bleibt jene der Tetramethylsäure zunächst ganz klar und erst nach stundenlangem Einleiten, unter gleichzeitigem Erwärmen, scheiden sich haarfeine, mikroskopische Nadeln der tetramethylierten Substanz aus Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin löst sie sich auf und scheidet sich beim Verdünnen mit Alkohol unverändert, aber in deutlich krystallinischer Form wieder ab

Auch in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit gelbgrüner Farbe

[1]) G. Goldschmiedt, Monatsh f Chem 26, 1143 (1905) — [2]) K Akad der Wiss Wien 1908

löslich; durch Wasserentziehung scheidet sie sich in Gestalt weißer Kryställchen aus. Bei 310° verändert sich die Substanz noch nicht.

**Phenylhydrazin und Ellagsäure.** Die Ellagsäure bildet mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern verbindet sich mit ihm ohne Wasseraustritt beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin. Tiefgelbe mikroskopische Nädelchen, durch Kochen mit Alkohol werden sie teilweise zersetzt, mit Essigsäure wird nahezu reine Ellagsäure abgeschieden

**Anilin und Chinolin** geben bei ähnlicher Behandlung Additionsverbindungen, die äußerst unbeständig sind. Diese Körper dürften als Phenolsalze zu betrachten sein. In gleicher Weise findet an **Pyridin** Anlagerung statt Löst man Ellagsäure in Pyridin auf und fügt Alkohol hinzu, so kristallisiert die Doppelverbindung in langen Nadeln aus Erwärmt man diese im Trockenschrank, so entweicht Pyridin und es hinterbleibt chemisch reine Ellagsäure [1])

## Konstitution der Ellagsäure.

Nachdem **Barth** und **Goldschmiedt** [2]) gefunden hatten, daß beim Glühen von Ellagsäure mit Zinkstaub, neben etwas Diphenyl, wesentlich **Fluoren** gebildet wird, betrachteten sie die Säure als ein Derivat des Fluorenons, entsprechend folgenden Formeln

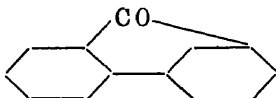
I

$$\mathrm{OC}<\begin{array}{l} C_6H(OH)_2 \\ | \\ C_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ O \\ CO \end{cases} \end{array}$$

II

$$\mathrm{OC}<\begin{array}{l} C_6H(OH)_2 \\ | \\ C_6 \begin{cases} (OH)_2 \\ COOH \end{cases} \end{array}>O$$

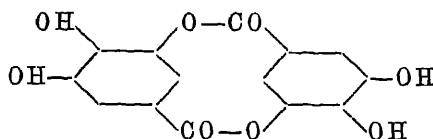
Als **Barth** und **Goldschmiedt** ihre Formeln aufstellten, war die Stellung der Hydroxyle in der **Gallussäure** noch nicht ermittelt Sucht man auf Grund der Konstitution der Gallussäure die Formeln I und II zu entwickeln, so ergibt sich, daß die Ellagsäure sich von einem Fluorenon

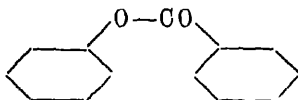
$$\text{CO (über zwei verbundene Sechsringe)}$$

herleiten müßte Nach **Gräbe** [3]) widerspricht die Bildung eines derartigen Ringes allen bisherigen Erfahrungen und läßt sich auch räumlich nicht durchführen, wenn man annimmt, daß die Kohlenstoffe des Benzols entsprechend dem **Kekulé**schen Hexagon gruppiert sind. Sollte aber trotzdem ein derartiges Fluorenonderivat existieren, so dürfte es beim Glühen mit Zinkstaub nicht das bekannte Fluoren liefern; es müßte ein isomerer Kohlenwasserstoff entstehen Aber noch andere Gründe sprechen gegen die Formeln I und II Ellagsäure wird selbst bei 200° nicht durch Jodwasserstoff verändert, während die aro-

[1]) **Kostanecki**, Privatmitteilung **Perkin**, Proc chem soc 21, 185 — [2]) l. c. — [3]) **Gräbe**, Ber d deutsch. chem Ges. 36, 212 (1903).

matischen Ketone durch dieses Reagens reduziert werden [1]). Auch die physikalischen Eigenschaften der Ellagsäure stehen mit der Annahme, daß sie ein Fluorenonderivat sei, im Widerspruch. Ellagsäure ist nur hellgelb gefärbt, müßte aber als ein Tetraoxyderivat des Fluorenons eine ganz intensive Farbe besitzen, da das Fluorenon stark gelb ist und die Monooxyfluorenone intensiv rot sind.

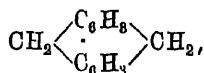
Auf Grund seiner Untersuchungen über Diphenylmethylolid [2]) stellt Gräbe [3]) für die Ellagsäure folgende Strukturformel auf

```
    OH          O—CO
       \       /    \
        ____  /      ____
  OH—  /    \       /    \  —OH
       \____/       \____/
              \    /      \
               CO—O        OH
```

welche sowohl die Bildungsweisen als auch die Eigenschaften befriedigend erklärt. Hiernach enthält die Ellagsäure zweimal die Atomgruppe, welche für das Diphenylmethylolid

```
            O—CO
           /    \
     ____ /      \ ____
    /    \        /    \
    \____/        \____/
```

charakteristisch ist, man kann sie daher als Tetraoxydiphenyldimethylolid oder auch als Dilacton der Hexaoxydiphenyldicarbonsäure bezeichnen.

Vor allem mußte die Bildung von Fluoren bei der Reduktion mittels Zinkstaub aufgeklärt werden. Eine Untersuchung des Diphenylmethylolids ergab, daß beim Glühen mit Zinkstaub neben Diphenyl und o-Methyldiphenyl Fluoren entsteht.

Daß aus Ellagsäure relativ mehr Fluoren entsteht, dürfte auf das Vorhandensein zweier Lactonringe zurückzuführen sein. Ein Kohlenwasserstoff,

$$CH_2 \begin{matrix} \diagup C_6H_3 \diagdown \\ \cdot \\ \diagdown C_6H_3 \diagup \end{matrix} CH_2,$$

kann nicht entstehen, da er räumlich nicht möglich ist.

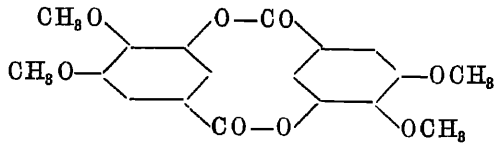
Die Auffassung der Ellagsäure als Tetraoxydiphenyldimethylolid erklärt aufs einfachste ihre Bildung aus Gallussäure wie aus Gallussäureester. Durch Oxydation entsteht zuerst Hexaoxydiphenyldicarbonsäure oder deren Ester, welche sich leicht in das Dilacton verwandeln. Ob die kristallisierte, 2 Mol. Wasser enthaltende Ellagsäure als diese Dicarbonsäure aufzufassen ist, müßte noch spezieller ermittelt werden. Auch darin besteht Analogie zwischen Ellagsäure und Diphenylmethylolid, daß aus den Lösungen in überschüssigem Alkali schon durch Kohlensäure die Lactone wieder gefällt werden. Die Ellagsäure scheidet

[1]) Fluorenon wird, wie Gräbe zum Vergleich festgestellt hat, schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedep. und amorphem Phosphor glatt reduziert. Aus 5 g Fluorenon wurden 4 g Fluoren erhalten. — [2]) Gräbe u. Schestakow, Ann. Chem. 284, 305 (1895). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 212 (1903).

sich in Form der gelb gefärbten Verbindung $C_{14}H_4O_8Na_2$ und nicht als ein Salz der Hexaoxydiphenyldicarbonsäure aus, während aus den alkalischen Lösungen des Diphenylmethylolids sich letzteres als solches abscheidet. Jodwasserstoff reduziert weder die Ellagsäure noch das Diphenylmethylolid. Daß sich vier Acetyle in die Ellagsäure einführen lassen, wurde schon oben erwähnt. Barth und Goldschmiedt haben darauf hingewiesen, daß das Verhalten der Ellagsäure gegen Basen nicht für das Vorhandensein eines Carboxyls spricht.

Durch neuere Arbeiten von Goldschmiedt, Perkin, Herzig und Polack wurde die Formel von Gräbe als endgültig feststehend erwiesen.

Herzig und Polack gelang es, mittels einer durchgreifenden Methylierung die Tetramethylellagsäure Goldschmiedts aufzuspalten.

$CH_3O$ — O—CO — 
$CH_3O$— — —$OCH_3$
CO—O — $OCH_3$

Sie wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und 50 Proz mehr Jodmethyl als berechnet durch 16 Stunden am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur gekocht, nach dieser Zeit wurde der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, abfiltriert und sehr sorgfältig mit schwefliger Säure und Wasser gewaschen. Diese Masse wurde hierauf zweimal mit Alkohol aufgekocht, wobei immer etwas unzersetzte Methylellagsäure zurückblieb.

Die alkoholische Lösung lieferte ein krystallinisches Produkt, welches in zwei Verbindungen getrennt werden konnte. Die in Alkohol sehr schwer lösliche Substanz entsteht immer in sehr geringer Menge und konnte durch öfteres Umkrystallisieren mit dem konstanten Schmelzp 187 bis 189° erhalten werden

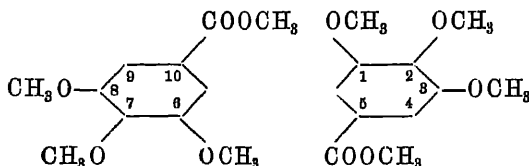
Die Hauptmenge besteht aus einer leichter löslichen Substanz, deren Schmelzpunkt bei 109 bis 111° lag

## Äthererster vom Schmelzpunkt 109 bis 111°

Bei dem Bestreben, den Körper vom Schmelzp 109 bis 111° durch wiederholtes Umkrystallisieren ganz rein zu erhalten, fanden Herzig und Polack, daß er in zwei Modifikationen auftrat in einer grobkrystallinischen, vom Schmelzp. 109 bis 111°, und in einer aus feinen weißen Nadeln bestehenden vom Schmelzp 90 bis 95°. Die Verbindung krystallisierte bei schnellem Abkühlen aus konzentrierter alkoholischer Lösung und Einrühren von Krystallen der Form 109 bis 111° in der grobkrystallinischen Modifikation, aus sehr verdünnter Lösung in der Modifikation vom Schmelzp 90 bis 95°. Die niedrig schmelzende Form konnte durch gründliches Verreiben mit einem gleichen Teile der höher schmelzenden in diese übergeführt werden, der Mischschmelzpunkt beider liegt also bei 109 bis 111°. Auch durch Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther oder aus Benzol allein wurde versucht zu der höher schmelzenden stabilen Form zu kommen, dies ist aber nur unvollkommen gelungen.

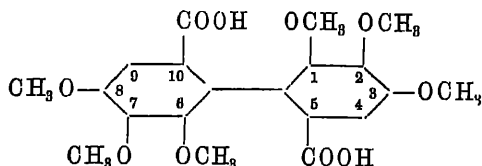
Es war wohl eine Erhöhung des Schmelzpunktes deutlich zu erkennen, a' die Substanz begann immer schon bei 92 bis 95° zu schmelzen.

Auf Grund der Analyse ergab sich, daß dieser Körper Diphen 1, 2, 3, 6, 7, 8-hexamethoxy-5, 10-dicarbonsäuremethylester war

```
                    COOCH3   OCH3    OCH3
                    /         \       /
              _____/           \_____/
CH3O—<8  9   10  >           <  1   2  8>—OCH3
          7   6  /            \ 5   4  /
         /     \               /
     CH3O       OCH3        COOCH3
```

## Äthersäure vom Schmelzpunkt 238 bis 240°.

Der Äthereste 109 bis 111° wurde mit der halben Gewichtsmenge K in alkoholischer Lösung eine Stunde lang im Wasserbade gekocht, der Alkoh wurde dann abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und n Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein weißer krystallinischer Körper a der durch wiederholtes Waschen von eventuell vorhandener anorganischer V unreinigung befreit wurde. Überdies wurde die Substanz zur vollständig Reinigung in Äther aufgenommen (sehr schwer löslich) und aus dem ätherisch Extrakt gewonnen. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz lag bei 230 b 236° und stieg durch oftmaliges Umkrystallisieren, zuerst aus verdünntem Alkoh (50 Proz.), später aus Alkohol bis 238 bis 240°, wo er konstant blieb.

Nach der Analyse stellt diese Verbindung die Äthersäure des oben b schriebenen Äthiresters dar und hat sonach die Konfiguration einer Diphen 1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-dicarbonsäure

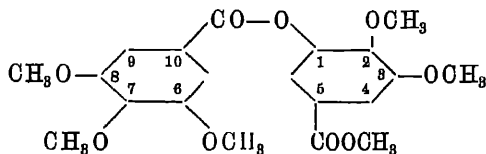
```
                 COOH     OCH3 OCH3
                  |        |    |
           _______|        |____|
CH3O—<8  9   10  >———————<  1   2  3>—OCH3
          7   6  /        \ 5   4  /
        |     |                |
      CH3O   OCH3            COOH
```

Die Äthersäure ließ sich durch Diazomethan in den Äthereste überführe und zwar entstand dieser in der labilen Form vom Schmelzp. 90 bis 95°, d Schmelzpunkt ließ sich aber durch Verreiben mit der stabilen Form auf 10 bis 111° bringen.

Durch erschöpfende Behandlung mit Jodwasserstoff ließ sich letzterer i Ellagsäure zurückverwandeln.

## Äthereſter vom Schmelzpunkt 187 bis 189°.

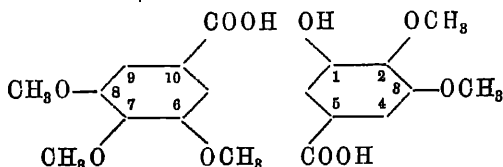
Wie oben erwähnt, wurde bei der Alkylierung der Methylellagsäure mi Kali und Methyljodid neben dem bereits beschriebenen Äthereſter in geringe Menge ein Körper erhalten, der in Alkohol schwerer löslich war als die Ver bindung vom Schmelzp. 109 bis 111° und dessen Menge bei den verschiedene Darstellungen nicht gleich blieb

Es stellte sich heraus, daß in diesem Falle nur eine der beiden Lactongruppen bei der Methylierung angegriffen worden war, und daß dieser Ätherester die Struktur eines Lactons der Diphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure besitzt

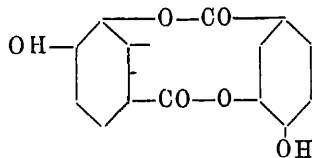
CO—O    $OCH_3$
$CH_3O$—(8, 9, 10, 7, 6) (1, 2, 3, 5, 4)—$OCH_3$
$CH_3O$    $OCH_3$    $COOCH_3$

Äthersäure vom Schmelzpunkt 200 bis 203°.

Der im vorangehenden beschriebene Ätherester vom Schmelzp 187 bis 189° ließ sich bei einstündigem Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Kali in alkoholischer Lösung zu einer Säure verseifen, das Reaktionsprodukt wurde in gleicher Weise aufgearbeitet wie die Äthersäure vom Schmelzp. 238 bis 240° Die erhaltene Säure war weiß und krystallinisch Die Verbindung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann in Äther, in dem sie sehr schwer löslich war, aufgenommen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 200°, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, schmolz die Substanz bei 200 bis 203°, unter starkem Aufschäumen. Dieser Schmelzpunkt als Zersetzungspunkt ist von der Art des Erhitzens sehr abhängig und daher nicht konstant

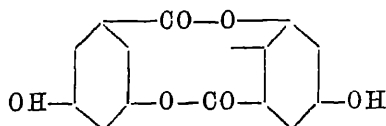
Diese Säure erwies sich als eine Diphenyl-2,3,6,7,8-methoxy-1-hydroxy-5,10-dicarbonsäure

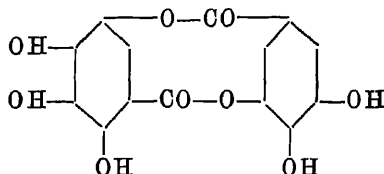
COOH  OH    $OCH_3$
$CH_3O$—(8, 9, 10, 7, 6) (1, 2, 3, 5, 4)—$OCH_3$
$CH_3O$    $OCH_3$  COOH

Eine weitere Stütze für die Formel von Gräbe fand Perkin in dem der Gallussäure analogen Verhalten anderer Oxybenzoesäuren Wie jene gehen letztere bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in Derivate des Diphenylmethylolids über. Mit Protocatechusäure entsteht die Verbindung $C_{14}H_6O_8$, welche mit der Catellagsäure von Schiff[1]) wohl identisch ist

Aus p-Oxybenzoesäure[2]) entsteht eine Verbindung, Catellagsäure $C_{14}H_6O_6$, der Perkin folgende Konstitution erteilt

—O—CO—
OH—
—CO—O—
OH

[1]) Ber d deutsch chem Ges **15**, 2590 (1882). — [2]) Perkin, Nierenstein, l. c.

Aus Metaoxybenzoesäure entsteht Metellagsäure·

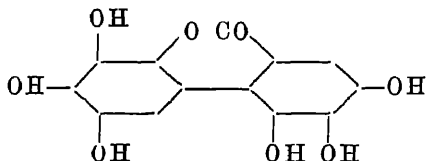
```
          ______CO—O______
         /  \          /  \
        |    |      ---|   |
OH—     |    |—O—CO—   |   |—OH
         \  /          \  /
```

Behandelt man Gallussäure unter veränderten Bedingungen mit Kaliumpersulfat, so entsteht eine Verbindung, die um eine Hydroxylgruppe reicher ist als Ellagsäure, die Flavellagsäure[1])

```
          ______O—CO______
OH—      /  \          /  \
        |    |        |    |
OH—     |    |—CO—O—  |    |—OH
         \  /          \  /
          |             |
          OH            OH
```

20 g Gallussäure werden mit 160 ccm 96 proz Schwefelsäure behandelt, mit 66 ccm Wasser verdünnt und bei 50° mit 40 g Kaliumpersulfat versetzt Der Farbstoff besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Ellagsäure. Färbt gebeizte Wolle gelb bis olivbraun Der Körper bildet, aus Pyridin umkrystallisiert, hellgelbe prismatische Nadeln, welche Pyridin enthalten und dieses bei 160° verlieren Schmelzp über 360°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, wird er von Alkalien mit grüner Farbe aufgenommen.

Pentaacetylderivat, $C_{14}HO_9(C_2H_3O)_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 317 bis 319°.

Pentabenzoylderivat, $C_{14}HO_9(C_{17}H_5O)_5$. Prismatische Nadeln Schmelzp. 287 bis 289°.

Beim Kochen mit Kalilauge geht Flavellagsäure in das Hexaoxydiphenylmethylolid über

```
        OH         O  CO
        |         /     \
      ____       /       ____
OH— /      \ ——————— /      \ —OH
    \ ____ /         \ ____ /
        |             |    |
        OH            OH   OH
```

Krystallisiert mit 1 Mol. $H_2O$ in fast farblosen Nadeln Das Wasser entweicht bei 160°. Schmelzp über 360°

[1]) Perkin, Nierenstein, Proc chem soc. 22, 41 Journ chem. soc 89, 251 (1906).

# XV. Farbstoffe des Rotholzes und Blauholzes.

## Brasilin und Hämatoxylin.

Die beiden Gruppen sollen hier gleichzeitig behandelt werden, da die färbenden Bestandteile dieser Farbhölzer in ihrem Charakter und den chemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehen. Auch sind ja in der Geschichte der Erforschung der Konstitution des Brasilins und des Hämatoxylins diese beiden Körper so eng miteinander verknüpft, daß die Übersicht darunter leiden würde, wenn sie getrennt voneinander behandelt sein wollten.

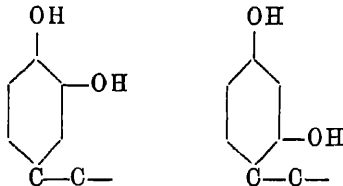
Es sollen jedoch am Schlusse dieses Kapitels die äußerst zahlreichen Verbindungen getrennt und klassenweise geordnet werden

Obschon die Arbeiten auf diesem Gebiete noch nicht zu einem entscheidenden Ergebnisse betreffend die Konstitution des Brasilins und des nahe verwandten Hämatoxylins, der Leukoverbindungen des färbenden Bestandteiles des Rotholzes und des Blauholzes geführt haben, so kann man doch die verflossene Periode seit dem Erscheinen des ersten Bandes eine äußerst fruchtbringende nennen.

Dank der schönen Arbeiten von v. Kostanecki, A. G. Perkin, Herzig, Tambor, Lampe und ihrer Mitarbeiter sind wir in der Erforschung des Brasilins, seiner Abbauprodukte ein gutes Stück vorangekommen.

### Der Abbau des Brasilins und des Hämatoxylins

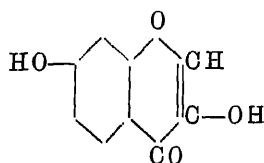
Die Arbeiten (vgl. Bd. I, S. 111, 127) von Schall und Dralle, Feuerstein und Kostanecki, ferner von Herzig, machten es möglich, eine wahrscheinliche Strukturformel für das Brasilin aufzustellen. Nachdem Herzig[1] bei der Alkalischmelze neben Resorzin ebenfalls unzweideutig Protocatechusäure nachweisen konnte, war die Existenz folgender Komplexe sichergestellt

OH | —OH | C—C—      OH | —OH | C—C—

Ferner finden wir im Brasilin drei Hydroxylgruppen mit Phenolcharakter und eine Hydroxylgruppe alkoholischer Natur.

Schall und Dralle[2] gelang es, durch Einleiten von Luft in eine alkalische Brasilinlösung ein Oxydationsprodukt $C_9H_6O_4$ zu gewinnen, welches, mit Natriumalkoholat gekocht, in 2-Oxy-4-methoxybenzoylcarbinolmethyläther (Fisetoldimethyläther) und Ameisensäure gespalten wird (Feuerstein und Kostanecki[3]). Der Dimethyläther des Brasilinoxydationsproduktes ergab

1) Herzig, Monatshefte 19, 738 (1898) — 2) Schall u. Dralle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3009 (1881). — 3) Feuerstein und v. Kostanecki, ibid. 32, 1024 (1899)

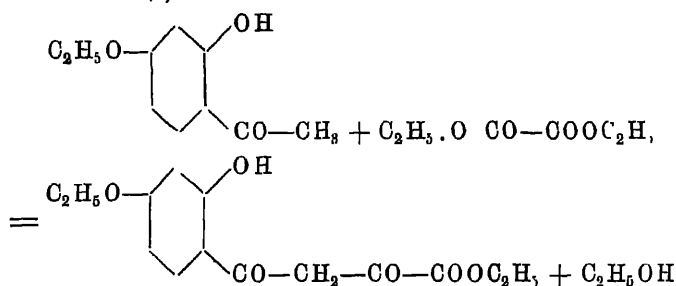
somit die Spaltungsprodukte, die von einem 3-Methoxychromonolmethyläther zu erwarten waren

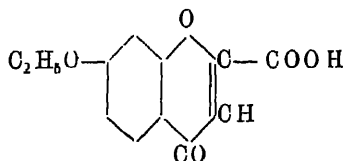
O
HO— (Ring) CH
C—OH
CO

3-Oxychromonol

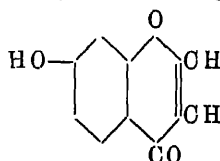
Obschon die Synthese dieses Körpers bis jetzt nicht gelungen ist, so führten doch Kostanecki, Paul und Tambor[1]) den Aufbau eines diesem sehr nahestehenden Körpers, des 3-Oxychromons durch.

Diese Forscher paarten Resacetophenonmonoäthyläther mit Oxalsäureester in Gegenwart von metallischem Natrium:

$C_2H_5O$— (Ring) $OH$, $CO-CH_3 + C_2H_5.O\ CO-COOC_2H_5$

$=$ $C_2H_5O$— (Ring) $OH$, $CO-CH_2-CO-COOC_2H_5 + C_2H_5OH$

Dieses Diketon ging durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure leicht in die 3-Äthoxychromon-$\beta$-carbonsäure über:

O
$C_2H_5O$— (Ring) C—COOH
CH
CO

welche beim Schmelzen Kohlensäure abspaltet und bei nachherigem Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in 3-Oxychromon übergeht.

O
HO— (Ring) CH
CH
CO

Es ist nun von größter Wichtigkeit, daß dieser Körper durchaus analoge Eigenschaften wie die des Brasilinoxydationsproduktes besitzt.

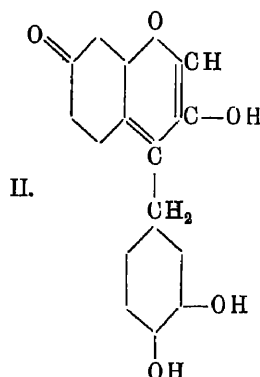
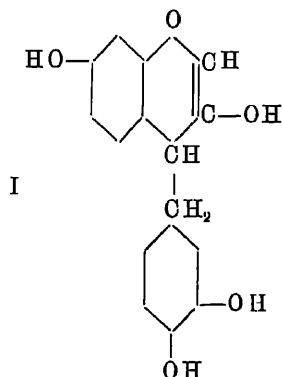
Fisetoldimethyläthyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2(OC_2H_5)(COCH_2OCH_3)$ (4 2 1). Seidenglänzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 67 bis 68°

[1]) v. Kostanecki, Paul u. Tambor, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2475 (1901).

henylhydrazon des Fisetoldimethyläthers, $C_{16}H_{18}O_8N_2$, Schmelzp. 60 s 61°.

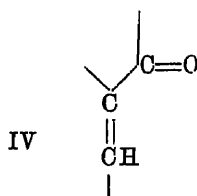
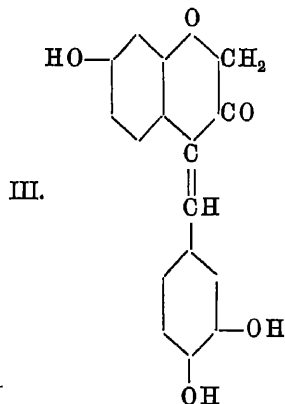
An der Hand dieser Tatsachen stellten Feuerstein und Kostanecki[1]) r das Brasilin folgende Konstitutionsformel (I) auf

I. O; HO—; CH; C—OH; CH; CH$_2$; —OH; OH

II. O; O=; CH; C—OH; C; CH$_2$; —OH; OH

d für das um zwei Wasserstoffatome ärmere Brasilein die „chinoïde" Formel II. ie chinoïde Struktur erklärt auch in zufriedenstellender Weise die Bildung r roten Farblacke.

Kostanecki und Feuerstein lassen jedoch ebenfalls die Möglichkeit einer cht chinoiden Formel III offen

III. O; HO—; CH$_2$; CO; C; CH; —OH; OH

IV. C=O; C; CH

obei als Chromophor die Gruppierung IV und außer der Hydroxylgruppe ch die saure Methylengruppe als Auxochrom angenommen werden kann

## Oxydation des Trimethylbrasilins

Von größter Bedeutung für die Erkenntnis der Struktur des Brasilins ar das Studium des Trimethylbrasilins in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Wir begegnen hier den mannigfachsten Reaktionsrichtungen und

[1]) Feuerstein u. Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem Ges 32, 1024 (1899)

Spaltungsprodukten, welche einen tiefen Einblick in den Aufbau des Brasilin erlauben.

Brasilin läßt sich nach Kostanecki und Lampe[1]) mit größter Leichtigkeit und vorzüglicher Ausbeute in alkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat und 50proz. Kalilauge in das Trimethylderivat überführen.

Gilbody und W. H. Perkin jun.[2]) stellten fest, daß durch Oxydation von Trimethylbrasilin mit Chromsäure unter geeigneten Bedingungen unter Aufnahme von einem Molekül Sauerstoff Trimethylbrasilon, $OH \cdot C_{16}H_8O(OCH_3)_3$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 191°, entsteht.

Bei etwas höherer Temperatur verliert dieser Körper ein Molekül Wasser und geht in Dehydrotrimethylbrasilon, $OH.C_{16}H_6O(OCH_3)_3$, farblose Nadeln, Schmelzp. 198°, über. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht letzteres in ein Acetylderivat, $O(CH_3CO)C_{16}H_6O(OCH_3)_3$, Schmelzp. 176, über, welches identisch sein dürfte mit dem Produkt, welches Herzig[3]) durch Oxydation von Acetyltrimethylbrasilin erhielt. Trimethylbrasilon wird von Phenylhydrazin zu $C_{19}H_{18}O_4$, Schmelzp. 173°, reduziert[4]). Salpetersäure greift weitgehender ein unter Bildung von Nitro-p-methoxysalicylsäure, Schmelzp. 232°, und p-Methoxysalicylsäure, Schmelzp. 157°.

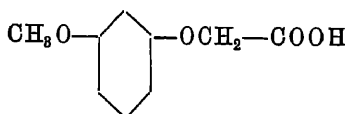
Aus den Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Trimethylbrasilon erhalten werden, isolierten Gilbody und Perkin jun. noch verschiedene Oxydationsprodukte, eine Substanz $C_9H_{10}O_5$, Schmelzp. 210°, ferner einen Körper $C_{15}H_{16}O_6$, Schmelzp. 155°, farblose Nadeln, welchem diese Forscher Lactonnatur zusprechen.

Wird dieses Lacton mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert, so geht es in Metahemipinsäure, Schmelzp. 200 bis 203°, über. Auch Hämatoxylintetramethyläther gibt, mit Chromsäure oxydiert, ganz beträchtliche Mengen Metahemipinsäure, was beweist, daß Brasilin und Hämatoxylin Derivate des Catechols sein müssen. Da dies Resultat mit den Angaben von R. Meyer[5]), daß auch bei der Destillation von Hämatoxylin Pyrogallol und Resorcin entstehen, im Widerspruch steht, untersuchten genannte Forscher nochmals das Verhalten des Hämatoxylins, konnten jedoch nur Pyrogallol und kein Resorcin nachweisen.

Gilbody, W. H. Perkin und Yates[6]) studierten das Verhalten des Trimethylbrasilins gegenüber Kaliumpermanganat und erhielten bei dieser Oxydation eine zweibasische Säure, $C_{10}H_{10}O_6$, Schmelzp. 175°. Sie besitzt eine Methoxylgruppe und gibt nach dem Schmelzen mit Kali eine intensiv violette Eisenchloridreaktion, enthält demnach den Resorcinteil des Brasilin

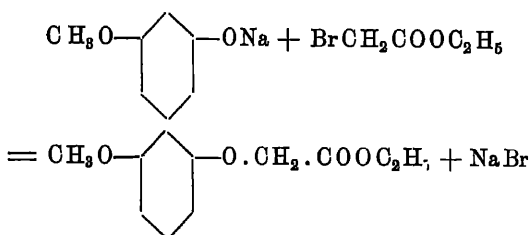
[1]) Kostanecki u. Lampe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1669 (1902). Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1353. — [2]) Gilbody u. W. H. Perkin, Proc. chem. soc. 189[9] p. 15, 27. Chem. Centralbl. 1899, S. 750. — [3]) Herzig, Monatshefte 16, 913 (1895). Chem. Centralbl. 1896, I, S. 711. — [4]) Proc. chem. soc. 16, 105—107. Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1292. — [5]) R. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 139 (1879). — [6]) Gilbody, W. H. Perkin u. Yates, Proc. chem. soc. 16, 105—107. Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1293.

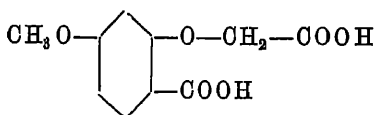
moleküls. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verliert die Säure $CO_2$ und wird in eine einbasische Säure $C_9H_{10}O_4$, Schmelzp 119°, verwandelt, für welche durch die Synthese die Formel·

$$CH_3O-\bigcirc-OCH_2-COOH$$

der Methylresorcinessigsäure, bewiesen ist.

Auf synthetischem Wege wurde diese Substanz durch Kondensation von Methylresorcin mit Natriumäthylat und Bromessigester erhalten

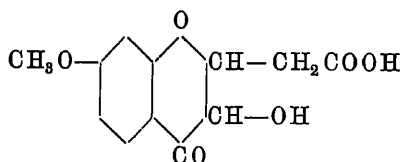
$$CH_3O-\bigcirc-ONa + BrCH_2COOC_2H_5$$

$$= CH_3O-\bigcirc-O.CH_2.COOC_2H_5 + NaBr$$

Da aus Brasilintrimethyläther unter anderen Bedingungen bei der Oxydation p-Methoxysalicylsäure, sowie unter Abspalten von $CO_2$ obige Säure entsteht, so folgt, daß der Verbindung $C_{10}H_{10}O_6$ die Formel

$$CH_3O-\bigcirc\begin{matrix}-O-CH_2-COOH \\ -COOH\end{matrix}$$

Methylcarboxylresorcylessigsäure oder 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure

zuerteilt werden muß.

Ferner fanden Gilbody, W. H. Perkin und Yates eine einbasische Säure $C_{10}H_8O_3(OCH_3)_3COOH$, Schmelzp. 129,5°, welche mit konzentrierter Schwefelsäure bei 80° Wasser verliert und in eine Säure $C_{12}H_{10}O_5$, Schmelzp 196°, übergeführt wird Letztere liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat p-Methoxysalicylsäure Es dürfte hiernach der Säure $C_{10}H_8O_3(OCH_3)_3COOH$ wahrscheinlich folgende Konstitution zukommen

$$CH_3O-\bigcirc\bigcirc\begin{matrix}O \\ CH-CH_2COOH \\ CH-OH \\ CO\end{matrix}$$

Außer diesen Substanzen fanden diese Forscher eine Säure $C_{19}H_{18}O_9$, Schmelzp. 280°, welche zweibasisch ist und einen Dimethylester, $C_{17}H_{16}O_5(COOCH_3)_2$, Schmelzp 110°, bildet. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie eine wasserlösliche Substanz, welche mit Eisenchlorid eine intensive Reaktion

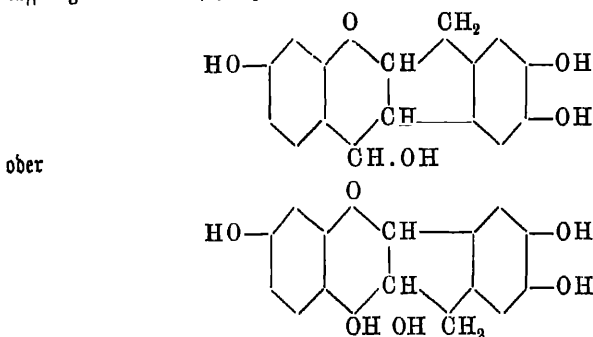
gibt. Sie bildet kein Oxim, durch Natriumamalgam wird sie in eine Säure $C_{17}H_{16}O_4(COOH)_2$, Schmelzp. 227°, verwandelt, alkoholisches Kali wirkt zersetzend auf die Säure ein und führt zu einer Verbindung $C_{17}H_{20}O_5$, Schmelzp. 140°, welche wahrscheinlich ein Lacton sein dürfte

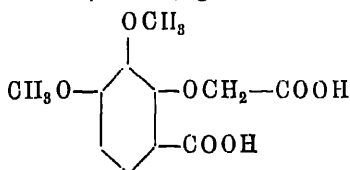
Sie isolierten ferner eine Säure $C_{18}H_{14}O_8$, Schmelzp. 214 bis 215°, welche nach dem Schmelzen mit Kali eine kräftige Eisenchloridreaktion gibt. Außerdem noch Metahemipinsäure.

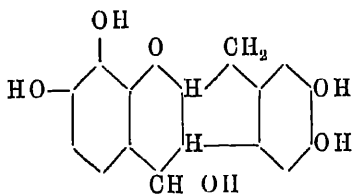
Diese verschiedenen Oxydationsprodukte des Brasilins, und namentlich der Abbau zu Methylcarboxylresorcylessigsäure und zu Metahemipinsäure veranlassen genannte Forscher zur Aufstellung folgender Brasilinformeln

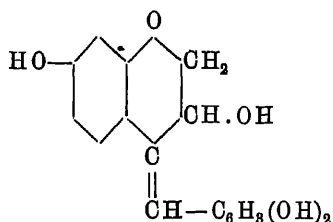
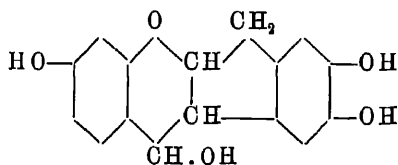
```
               O        CH2
HO—/\  /\  /CH/ \ /\
   |  |  |    |    |  |—OH
   |  |  |   CH————|  |—OH
    \/  \/          \/
        CH.OH
```

oder

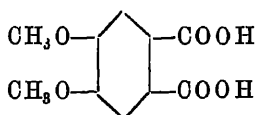
```
               O
HO—/\  /\  /CH———/\—OH
   |  |  |    |   |  |
   |  |  |   CH\  |  |—OH
    \/  \/     \/ \/
      OH OH  CH2
```

Ganz analoge Produkte erhielten W H Perkin jun. und J Yates[1]), als sie Tetramethylhämatoxylin mit Kaliumpermanganat oxydierten Es entstanden hierbei: 1. Metahemipinsäure. 2 Eine Säure $C_{18}H_{18}O_6$ $(COOH)_2$, Schmelzp. 180° Sie entspricht vollständig der bei der Oxydation von Trimethylbrasilin auftretenden Säure $C_{17}H_{16}O_5(COOH)_2$ 3. Eine Säure $C_{11}H_{12}O_7$, Schmelzp 124°, welche vermutlich der Methylcarboxylresorcylsäure entspricht und daher von folgender Struktur sein dürfte

```
           OCH3
            |
CH3O—/\—OCH2—COOH
     |  |
     |  |—COOH
      \/
```

Nach Analogie der Brasilinformel besäße demnach Hämatoxylin die Konstitutionsformel·

```
      OH
      |   O     CH2
HO—/\  /\  /H/ \ /\
   |  |  |   |    |  |OH
   |  |  |   H————|  |OH
    \/  \/         \/
       CH OH
```

[1]) W H Perkin jun. u. Yates, Proc. chem soc 16, 107, Chem Centralbl. 1900, I, S 1293.

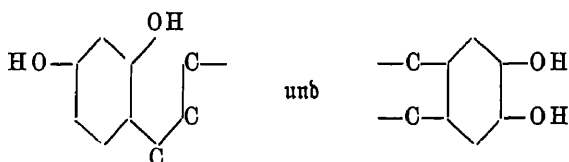
Herzig und J. Pollak[1]) äußern Bedenken gegen die von Kostanecki und Feuerstein aufgestellte Brasilinformel, da sie mit den von Gilbody und Perkin gemachten Beobachtungen nicht genügend übereinstimmt

Feuerstein und Kostanecki Gilbody und W. H. Perkin

Die Auffindung der Metahemipinsäure durch Gilbody und Perkin, ein Ergebnis, das von Herzig und Pollak bestätigt wird, kann jedenfalls die Bedenken rechtfertigen (vgl. S. 183).

$CH_3O$, $CH_3O$, COOH, COOH

Metahemipinsäure

Diese Säure kann aber nur dann entstehen, wenn im Brasilin die Brenzcatechingruppe mit zwei Kohlenstoffatomen des weiteren Restes verbunden ist.

Die Formel von Gilbody und W. H. Perkin stimmt allerdings mit dieser Forderung überein, jedoch sind Herzig und Pollak der Ansicht, es sei als verfrüht anzusehen, wenn jetzt schon ein vollständiges Konstitutionsschema aufgestellt werde. Daß im Brasilin ein präformierter Pyronkern vorhanden ist, halten diese Forscher ebenfalls nicht für genügend bewiesen. Es muß jedenfalls mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß sich der Pyronring erst bei der Oxydation bildet, und zwar entweder in der Art, daß bei dieser Oxydation die Sauerstoffbindung eintritt, oder es entsteht der Pyronring dadurch, daß bei der Oxydation direkte Kohlenstoffbindung unter Ringschluß vor sich geht. Sicher sei bis jetzt nur, daß Brasilin folgende Komplexe enthält

und

Die Frage, in welcher Weise diese Reste verbunden sind, darf vorläufig noch nicht beantwortet werden[2]).

[1]) Herzig u. Pollak, Monatsh. Chem. 22, 207 (1901). — [2]) Es sei indessen darauf hingewiesen, daß diese Ansicht im Jahre 1901 ausgesprochen wurde. Sie ist hier der Vollständigkeit wegen mitgeteilt.

Herzig und Pollak untersuchten besonders eingehend die Acetylderivate des Brasilins, um mit Sicherheit die Anzahl der Hydroxylgruppen festzustellen

Beim Acetylieren nach vorangehender Reduktion entsteht das Tetracetylderivat einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$, Schmelzp. 210 bis 211°, weiße Blättchen; jedoch dürfte auch mit der Möglichkeit zu rechnen sein, daß eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_4$ vorliegt

Es gelang jedoch nicht, die Stammsubstanz dieser Acetylverbindung rein darzustellen, ebenso waren die Versuche, durch Oxydation zurück zum Brasilein zu gelangen, resultatlos. Das Acetylderivat, welches Schall und Dralle[1]) erhielten, dürfte sich von einem zum Teil reduzierten Brasilein ableiten und wird von letzteren Forschern als ein Triacetyldibrasilin angesprochen, Schmelzp. 203 bis 204°.

Versucht man, Brasileïn gleichzeitig zu reduzieren und acetylieren, so entsteht ein Triacetylderivat, welches sich von einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$ ableitet, aber nicht in die oben erwähnte Tetracetylverbindung überführbar ist[2]). Reduziertes und wieder oxydiertes Brasilein ist mit Brasilein identisch, da beide Substanzen dieselben zwei Acetylprodukte bilden.

Erwärmt man Brasilein mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein Triacetylderivat von der Formel $C_{16}H_9O(OOOCH_3)_3$, Schmelzp. 190 bis 195°, weiße Blättchen. Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht ein Produkt $C_{16}H_{12}O_5 + H_2SO_4$, welches vielleicht als Schwefelsäureadditionsprodukt des Brasileins zu betrachten ist. Ein analoges Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff, $C_{16}H_{12}O_5 + HCl$, ist ebenfalls bekannt und krystallisiert in roten Blättchen.

W. H Perkin jun. und seine Mitarbeiter unterzogen das Trimethylbrasilin und seine Abbauprodukte einer ausführlichen Untersuchung Die Oxydation, welche zum Teil mit Chromsäure, hauptsächlich aber mit Kaliumpermanganat durchgeführt wurde, ließ eine Menge Verbindungen entstehen, welche die Formel von Perkin ganz erheblich unterstützen.

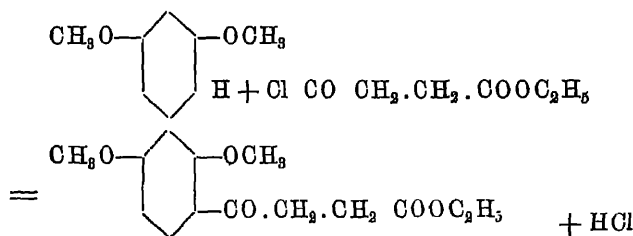
Die Oxydation von Trimethylbrasilin mit Kaliumpermanganat liefert[3]) neben Oxalsäure, Essig- und Ameisensäure vier hauptsächliche Produkte 1. Brasilsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, Schmelzp. 129°; 2. Brasilinsäure, $C_{13}H_{18}O_9$, Schmelzp 208°; 3 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure, auch oben als Methylcarboxylresorcylessigsäure beschrieben, $C_{10}H_{10}O_6$, Schmelzp. 174° und 4. Metahemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Schmelzp. 195°

Gilbody und W. H Perkin[4]) ließen seinerzeit die Frage über die Wahl der beiden von ihnen aufgestellten Formeln noch offen (siehe oben S. 178).

[1]) Schall u Dralle, Ber d deutsch chem Ges 23, 1434 (1890) — [2]) Herzig, Monatsh 23, 165 Centralbl 1902, I, S 1105. — [3]) Gilbody, W. H Perkin u. Yates, Chem. Centralbl 1899, I, S. 750, 936, 1900, I, S. 298, 1292. — [4]) Gilbody u. W H Perkin jun., Journ chem. soc 79, 1401 (1902)

Um eine Entscheidung in dieser Richtung herbeizuführen, untersuchte Perin[1]) die oben erwähnte, bei der Oxydation von Trimethylbrasilin mit Kalium-ermanganat sich bildende Brasilsäure, $C_{12}H_{12}O_6$. Die Säure ist einbasisch, nthält eine Methoxylgruppe und gibt bei der Kalischmelze ein Phenol, welches mit Ferrichlorid eine violette Färbung liefert, also den Resorcinkern enthalten dürfte. Die Säure gibt ein Oxim, und bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht as Lacton der Dehydrobrasilsäure, $C_{12}H_{12}O_5$, Schmelzp. 144°. Aus iesem Verhalten folgt, daß die Brasilsäure eine Carbonylgruppe enthält, welche vahrscheinlich in $\gamma$-Stellung zur Carboxylgruppe sich befindet. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure verliert die Brasilsäure 1 Mol. Wasser und geht n die Dehydrobrasilsäure, $C_{12}H_{10}O_5$, Schmelzp 197°, über. Letztere ist inbasisch und gibt mit Hydroxylamin ein Oxim, enthält also noch die Carbonylruppe Barytwasser spaltet die Dehydrobrasilsäure unter Aufnahme von Mol. Wasser in Ameisensäure und eine Säure $C_{11}H_{12}O_5$, Schmelzp. 155°, eren Methylderivat identisch ist mit dem Einwirkungsprodukt von Bernsteinäureäthylesterchlorid auf Dimethylresorcin in Gegenwart von Aluniniumchlorid

$CH_3O$—[Benzolring]—$OCH_3$
H + Cl CO $CH_2.CH_2.COOC_2H_5$

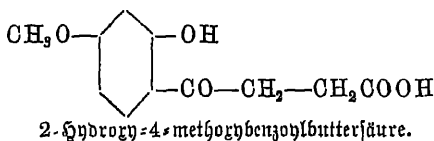
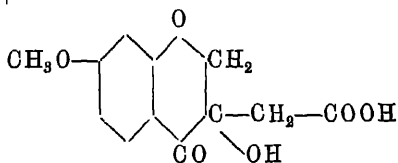
= $CH_3O$—[Benzolring]—$OCH_3$
—$CO.CH_2.CH_2$ $COOC_2H_5$ + HCl

Daraus ergibt sich nun auch die Konstitution der Brasilsäure und ren Abkömmlinge.

Für das Spaltungsprodukt der Dehydrobrasilsäure mit Baryt·

$CH_3O$—[Benzolring]—OH
—CO—$CH_2$—$CH_2COOH$

2-Hydroxy-4-methoxybenzoylbuttersäure.

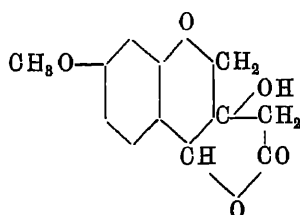
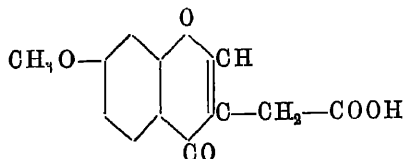
Für Brasilsäure

O
$CH_3O$—[Ring]—$CH_2$
C—$CH_2$—COOH
CO OH

Für Dihydrobrasilsäurelacton

[1]) W H Perkin jun., Proc chem soc 17, 257, Centralbl 1902, I, 354

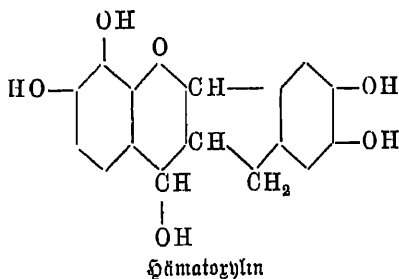
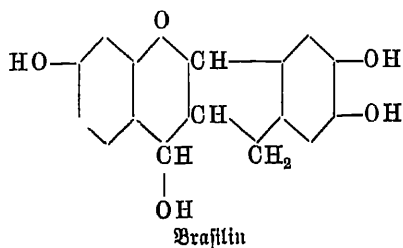
O
$CH_3O$— $CH_2$
OH
C—$CH_2$
CH CO
O

Für Dehydrobrasilsäure:

O
$CH_3O$— CH
C—$CH_2$—COOH
CO

Für Brasilin und Hämatoxylin würden sich demnach folgende Strukturformeln ergeben:

O
HO— CH— —OH
CH —OH
CH $CH_2$
OH

Brasilin

OH
O
HO— CH— —OH
CH —OH
CH $CH_2$
OH

Hämatoxylin

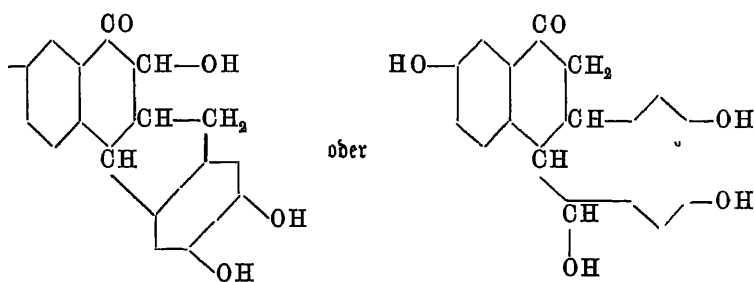
Wie schon auf S. 178 hingewiesen wurde, verhält sich Hämatoxylintetramethyläther ganz analog beim Behandeln mit Kaliumpermanganat.

Herzig und Pollak[1]) üben an diesen Formeln Kritik. Sie stellen zwei ähnliche Strukturformeln auf Grund der Perkinschen Arbeiten auf (S. 201):

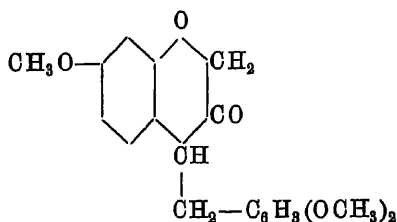
[1]) Herzig u. Pollak, Monatsh. Chem. 23, 165 (1902). Centralbl. 1902, I, S. 1105.

CO | CH—OH | CH—CH$_2$ | CH | OH | OH

oder

CO | HO— | CH$_2$ | CH— | —OH | CH | CH | —OH | OH

Besonders schien die Auffindung der Metahemipinsäure die Feuer-
n-Kostaneckische Formel[1]) verdrängen zu wollen, da die Bildung dieser
re, als direktes Abbauprodukt, mit dieser Formel nicht recht in Einklang
ingen ist  Feuerstein und Kostanecki haben jedoch mit der Möglichkeit
hnet, daß bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers ein Phenanthren-
at entstehen könnte  Falls diese Annahme nicht gerechtfertigt sein sollte,
ßt die Formel von Feuerstein und Kostanecki für die Entstehung der
dationsprodukte des Brasilintrimethyläthers noch eine andere Erklärung zu.
ält das Brasilin tatsächlich den Komplex des Benzylacetons, so könnte durch
Kondensationsvorgang ein Indanderivat und durch gleichzeitige Oxydation
as ein Indenderivat entstehen  Daß nun bei weiterer Oxydation des In-
rivates ein Phtalsäureabkömmling, die Metahemipinsäure, sich bildet, ist
aus erklärlich.

Schreibt man die Feuerstein-Kostaneckische Formel des Trimethyl-
lins in ihrer tautomeren Form:

O | $CH_3O$— | CH$_2$ | CO | CH | CH$_2$—$C_6H_3(OCH_3)_2$

t ebenfalls die Entstehung der 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure
lins leicht ersichtlich:

O | $CH_3O$— | CH$_2$ | COOH | COOH

Kostanecki und Lampe sind daher der Ansicht, daß die Auffindung der
ahemipinsäure und der 2-Carboxyl-5-methoxyphenoxyessigsäure unter keinen

[1]) Kostanecki und Lampe, Ber. d deutsch chem Ges 35, 1667 (1902)

Umständen als ein Beweis gegen ihre Formel betrachtet werden dürfe, vielmehr müsse dem Auftreten der m-Hemipinsäure keine entscheidende Bedeutung zugeschrieben werden.

Die Versuche, das Trimethylbrasilin mittels Oxydation abzubauen, über die schon S. 180 einiges mitgeteilt wurde, lieferten weitere, sehr interessante Ergebnisse.

Wie schon Bd. I, S. 132 erwähnt wurde, hat Herzig[1]) seinerzeit nachgewiesen, daß Acetyltrimethylbrasilin, mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydiert, ein Produkt liefert, welches, mit Alkali behandelt, eine Substanz gibt, die er als Trimethyldehydrobrasilin, $C_{16}H_{6}O(OCH_{3})_{3}OH$, erkannt hat. Das ursprüngliche Produkt wurde daher als Acetyltrimethyldehydrobrasilin angesehen. Als nun Gilbody und Perkin[2]) (s. Bd. I, S. 133) bei der Oxydation von Trimethylbrasilin mit Chromsäure unter gewissen Bedingungen einen Körper $C_{16}H_{9}O_{3}(OCH_{3})_{3}$, Trimethylbrasilon, erhielten, welcher, mit Alkalien behandelt, unter Verlust von 1 Mol. Wasser Trimethyldehydrobrasilin lieferte, untersuchten Herzig und Pollak[3]) ihr als Acetyltrimethyldehydrobrasilin angesehenes Produkt näher und erkannten in dem primären Produkte das Trimethylbrasilon Perkins. Da sie jedoch in den Eigenschaften einige Unterschiede feststellten, benennen sie diesen Körper β-Trimethylbrasilon.

Es wird dadurch, daß die Acetylgruppe abgespalten wird, wahrscheinlich gemacht, daß das Vorhandensein der vierten Hydroxylgruppe im Trimethylbrasilin bei der Oxydation von Notwendigkeit ist.

Das β-Trimethylbrasilon Herzigs (weiße Nadeln) schmilzt zuerst bei 160 bis 170°, wird wieder fest und schmilzt dann unter Aufschäumen bei 196 bis 198°, wobei es in Dehydrotrimethylbrasilin übergeht, während Perkin für das strohgelbe Trimethylbrasilon den Schmelzp. 191° angibt.

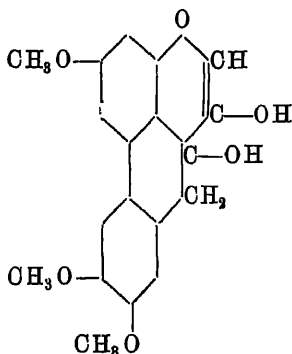
Acetyltrimethyldehydrobrasilin, durch Acetylieren des Trimethyldehydrobrasilins entstanden, $C_{21}H_{18}O_{6}$, Schmelzp. 174 bis 176°.

Kostanecki und Lampe[4]) erhielten bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte einen Körper $C_{19}H_{18}O_{6}$, Schmelzp. 165°, farblose Spieße aus Benzol, welchen sie mit dem Trimethylbrasilon Perkins und Herzigs identisch glauben, da er sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, sowie beim Acetylieren gleich verhält. Perkin und Gilbody[5]) stellten nun fest, daß ihr Trimethylbrasilon, von welchem sie ursprünglich den Schmelzp. 191° angaben, bei 184 bis 187° unter Zersetzung schmilzt, beim Umkrystallisieren aus Benzol geht der Schmelzpunkt auf 167° zurück. Herzig[6]) führt diese erheblichen Schmelzpunktsdifferenzen auf Dimorphismus zurück.

---

[1]) Herzig, Monatsh Chem. 16, 906 (1895) — [2]) Gilbody u H W Perkin jun, Proc. chem soc 16, 105—107, Centralbl 1900, I, S. 1293 — [3]) Herzig u. Pollak, Monatsh Chem 23, 165, Centralbl. 1902, I, S 1105—1106. — [4]) Kostanecki und Lampe, Ber. d deutsch chem Ges 35, 1670 (1902). — [5]) Perkin und Gilbody, Journ chem. soc 81, 1040 (1902) — [6]) Herzig, Ber d deutsch chem Ges. 36, 1220

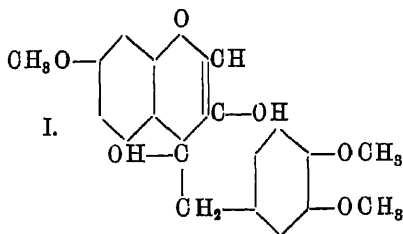
Kostanecki und Lampe[1]) vermuten in dem Trimethylbrasilon kein Keton, sondern ein Diol, welches farblos sein muß, weil es kein Chromophor enthält, trotzdem Gilbody und Perkin, da sie es für ein Keton halten, das Trimethylbrasilon als gelb gefärbt beschrieben hatten. Die Interpretation von Kostanecki und Feuerstein, daß die Oxydation die Bildung eines Phenanthrenderivates

O
$CH_3O$— CH
C—OH
C—OH
$CH_2$
$CH_3O$—
$CH_3O$

zur Folge haben könnte, mußte verlassen werden, da ein Umwandlungsprodukt des Oxydationsproduktes des Brasilintrimethyläthers (das Nitrobrasilintrimethylätherdiol) bei der Alkalispaltung p-Methoxysalicylsäure gibt.

Die Feuerstein-Kostaneckische Formel läßt jedoch noch eine andere Erklärung zu.

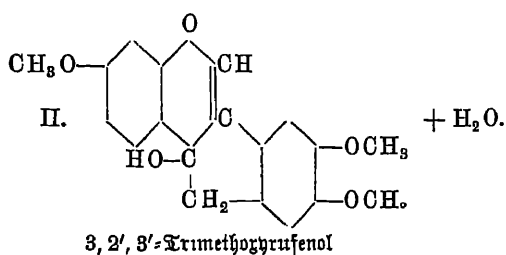
Bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers entsteht eine Verbindung, welche zwei Wasserstoffatome weniger und ein Sauerstoffatom mehr enthält als das Ausgangsprodukt

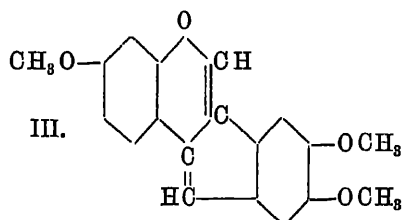
Das tertiäre Wasserstoffatom, welches bei der Oxydation des Brasilins zu Brasilein oxydiert wird, geht zunächst in eine Hydroxylgruppe über

O
$CH_3O$— CH
I. C—OH
OH—C —$OCH_3$
$CH_2$— —$OCH_3$

Ferner, ebenso wie das Benzylaceton sich zum $\gamma$-Methylinden kondensieren läßt[2]), kann mit obigem Produkte eine Ringschließung in diesem Sinne erfolgen, unter Abspaltung von 1 $H_2O$

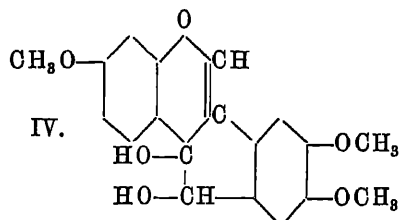
[1]) Kostanecki und Lampe, Ber d deutsch. chem Ges 35, 1672 (1902) — [2]) Miller u. Rhode, Ber. d deutsch chem. Ges. 23, 1881 (1890).

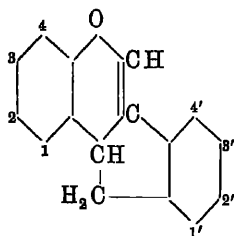
II. $+ H_2O$.

3, 2', 3'-Trimethoxyrufenol

Der Körper verliert noch einmal 1 $H_2O$

III.

Das Oxydationsprodukt enthält aber ein Sauerstoffatom mehr.

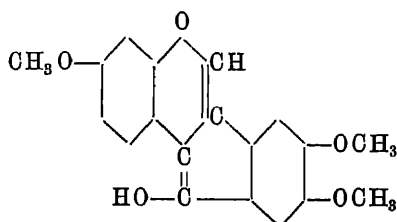
Es haben nun Heusler und Schiefer[1]) gezeigt, daß durch Oxydati des Indens Indanglykol erhalten werden kann. Nimmt man an, daß a hier ein ähnlicher Vorgang sich abspielt, so gelangt man aus Formel III einem Indandiolderivat:

IV.

Trimethylbrasilon oder 3, 2',3'-Trimethoxyrufindandiol

Das Oxydationsprodukt betrachtet Kostanecki als Abkömmling der hypothetischen Grundsubstanz des Rufindans

[1]) Heusler u. Schiefer, Ber d deutsch chem. Ges. 32, 28 (1899)

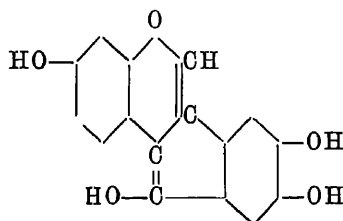
dementsprechend erhält der Körper von der Formel II die Benennung Rufenol und IV Rufindandiol.

Erhitzt man letzteres über seinen Schmelzpunkt, so geht es in das Dehydroderivat über unter Verlust von 1 Mol Wasser (Anhydrotrimethylbrasilon Perkins)

O
$CH_3O$— CH
C
C —$OCH_3$
HO—C —$OCH_3$

3, 2′, 3′-Trimethoxyrufindenol
(Anhydrotrimethylbrasilon Perkin, Dehydrotrimethylbrasilin Herzig)

Acetyliert entsteht ein Acetylderivat, $C_{21}H_{18}O_6$, Schmelzp. 176°, welches Gilbody und Perkin als identisch mit dem Trimethylacetyldehydrobrasilin Herzigs[1]) ansprechen

Obiger Körper läßt sich mit Jodwasserstoffsäure vollständig entmethylieren zum Tetraoxyderivat, $C_{16}H_{10}O_5 + H_2O$, dem

O
HO— CH
C
C —OH
HO—C —OH

3, 2′, 3′-Trioxyrufindenol

Schmelzp. 250 bis 315° unter langsamer Zersetzung.

Das Tetraacetylderivat krystallisiert in weißen Nadeln, $C_{24}H_{18}O_9$, Schmelzp 239 bis 240°.

Ein eigentümliches Verhalten[2]) zeigt das 3, 2′, 3′-Trimethoxyrufindandiol oder Trimethylbrasilon beim vorsichtigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Es wird hierbei entmethyliert und verliert auch 1 Mol Wasser, jedoch ist die erhaltene Verbindung $C_{16}H_6O(OH)_4$ verschieden von dem 3, 2′, 3′-Trioxyrufindenol, welches, wie oben erwähnt, durch Wasserabspalten und nachheriges Entmethylieren von 3, 2′, 3′-Trimethoxyrufindandiol entsteht Die beiden Verbindungen können weder stereoisomer noch stellungsisomer sein, denn sie verhalten sich bei der Reduktion völlig verschieden. Während das 3, 2′, 3′-Trimethoxyrufindenol beim weiteren Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unangegriffen bleibt, wird die neue

[1]) Herzig, Monatsh Chem 16, 914 (1895) — [2]) Kostanecki und Lloyd, Ber d deutsch chem Ges. 36, 2193 (1903)

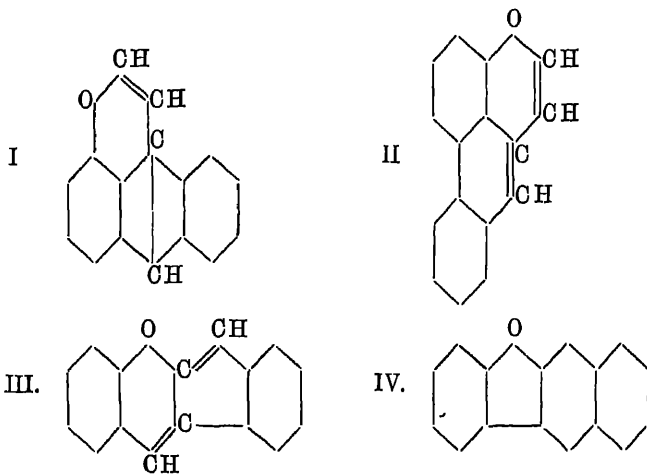
Verbindung unter diesen Bedingungen reduziert und liefert einen Körper $C_{16}H_7O(OH)_3$. Destilliert man ferner das 3, 2′, 3′-Trimethoxyrufindenon über Zinkstaub, so erhält man ölige, undefinierbare Produkte. Die neue Verbindung dagegen liefert hierbei einen schön krystallisierenden Körper $C_{16}H_{10}O$, das **Brasan**, welcher einiges Interesse bietet, da in ihm ein Umwandlungsprodukt der Muttersubstanz des Brasilins, d. i. des **Rufens** $C_{16}H_{14}O$, vorliegt.

**Kostanecki** und **Lloyd** stellen vier mögliche Formeln für den Körper $C_{16}H_{10}O$, für das **Brasan**, auf, welche sie berücksichtigen müssen. Die Formel wurde experimentell widerlegt. Würde die Verbindung $C_{16}H_{10}O$

I

II

III.

IV.

diese Formel besitzen, so müßten ihre gefärbten Derivate Abkömmlinge des von **Kostanecki**[1]) dargestellten **Anthracumarins** sein. Das **m-Oxyanthracumarin** liefert aber bei der Zinkstaubdestillation nicht einen Körper $C_{16}H_{10}O$ sondern **Anthracen**. Dieses Ergebnis macht auch die Formel II unwahrscheinlich da sie denselben sauerstoffhaltigen Ring enthält wie die Formel I, der offenbar die Destillation über Zinkstaub nicht auszuhalten vermag Gegen Formel III läßt sich der Umstand anführen, daß die Isolierung eines isomeren Körpers $C_{16}H_{10}O$ bis jetzt nicht gelungen ist Es bleibt somit als wahrscheinlichste Formel für das **Brasan** die Formel IV, eines **β,β-Naphtylenoxydes**.

**Kostanecki** und **Lloyd** nehmen an, daß bei der Bildung des Körpers $C_{16}H_6O(OH)_4$ (Tetraoxybrasan) eine Sprengung des Indanringes an der Stelle vor sich geht, wo er mit dem Chromenringe zusammenstößt. Eine ähnliche Ringsprengung erfolgt ebenfalls (wie unten gezeigt wird) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Oxydationsprodukt des Trimethylbrasilins.

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure geht dieses unter Aufnahme

[1]) **Kostanecki**, Ber. d. deutsch. chem Ges 20, 3137 (1887)

von 1 Mol Wasser und Verlust von 2 Mol. Wasser über in Tetraoxybrasan

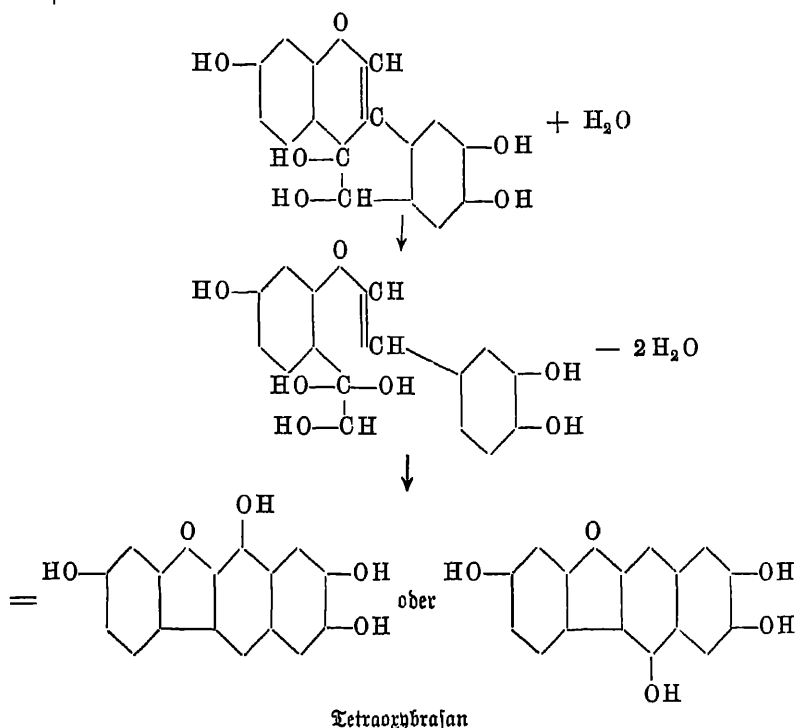
$+ H_2O$

↓

$- 2 H_2O$

↓

= ... oder ...

Tetraoxybrasan

Dieser Körper und seine Derivate zeigen als Abkömmlinge des α-Naphtols auch dessen Reaktionen, sie lassen sich zu dem entsprechenden Chinon oxydieren.

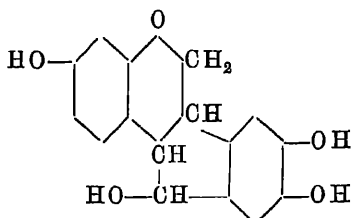
Kostanecki und Rost[1]) untersuchten daraufhin auch die Umwandlungsprodukte des Hämatoxylins. Sie bestätigen die Befunde von Gilbody und Perkin[2]) betreffend das Tetramethylhämatoxylon, seiner Dehydro- sowie Acetyldehydroverbindung, und bezeichnen das Oxydationsprodukt des Tetramethylhämatoxylins analog dem Brasilinabkömmlinge als 3,4,2',3'-Tetramethoxyrufindandiol. Dieses läßt sich ebenso abbauen, was ebenfalls zu Brasanderivaten führt, welche, der Zinkstaubdestillation unterworfen, Naphtalin ergeben

Es ist dieses wichtige Ergebnis eine kräftige Stütze für die aufgestellte Brasanformel.

Kostanecki und Lampe[3]) stellten auf Grund dieser Abbaureaktionen die Möglichkeit in Aussicht, daß im Brasilin der Hemipinsäurerest präformiert vor-

1) Kostanecki u. Rost, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2202 (1903). — 2) Gilbody u. Perkin, Proc. chem. soc. 15, 27, Chem. Centralbl. 1899, S. 750. — 3) Kostanecki u. Lampe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1674 (1902).

handen sein konnte, und es wäre hiernach die Feuerstein-Kostaneckis[che] Formel folgendermaßen zu modifizieren

O
HO— CH₂
CH
CH —OH
HO—CH— —OH

Diese Formel deckt sich mit der von Herzig (siehe S. 182, 201).

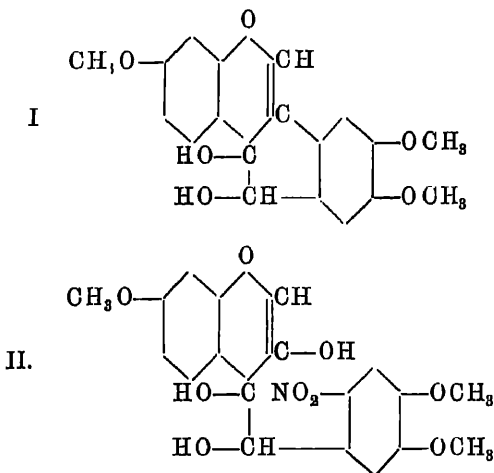
E. Bollina, Kostanecki und Tambor[1]) untersuchten das Verhalten des Trimethylbrasilons gegenüber Salpetersäure. Sie erhielten einen in gelben Nadeln krystallisierenden Körper $C_{19}H_{19}NO_9$, Schmelzp. 225°, der in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe löslich ist, beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Spaltung ein in p-Methoxysalicylsäure und zwei neutrale Substanzen, welche Kostanecki und Paul[2]) als 6-Nitrohomoveratrol, Schmelzp. 120°, und Tetramethoxydinitrodibenzyl, Schmelzp. 206°, erkannten. Sie interpretieren diesen Vorgang folgendermaßen:

Das Oxydationsprodukt des Trimethylbrasilins (I), das Trimethylbrasilon, nimmt beim Eintragen in Salpetersäure 1 Mol. Säure auf unter Sprengung des Indandiolkernes, wobei ein Nitrobrasilintrimethylätherdiol (II) entsteht; dieses zerfällt bei der Spaltung mit Alkalien unter Sprengung des γ-Pyrandiolkernes in die Verbindung III und Glykolsäure.

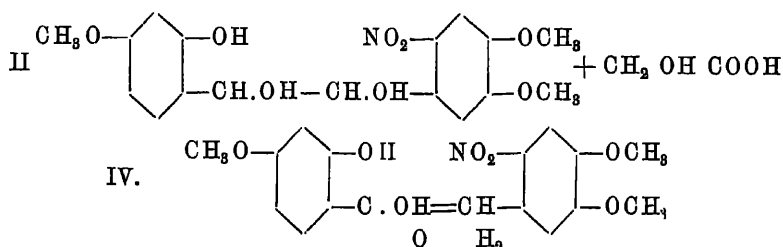
I.

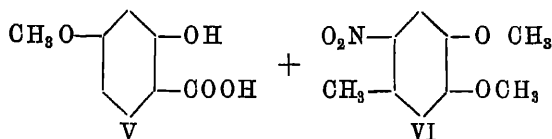
O
$CH_3O$— CH
C
HO—C —$OCH_3$
HO—CH— —$OCH_3$

II.

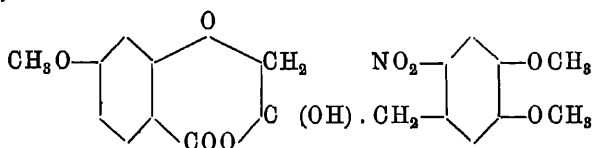
O
$CH_3O$— CH
C—OH
HO—C $NO_2$— —$OCH_3$
HO—CH— —$OCH_3$

[1]) Bollina, Kostanecki u. Tambor, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 167 (1902). — [2]) Kostanecki und Paul, ibid., S. 2609.

```
      CH3O—⟨benzene⟩—OH              NO2—⟨benzene⟩—OCH3
II                                                       + CH2 OH COOH
           ⟨benzene⟩—CH.OH—CH.OH—⟨benzene⟩—OCH3
```

```
      CH3O—⟨benzene⟩—OH        NO2—⟨benzene⟩—OCH3
IV.
           ⟨benzene⟩—C . OH═CH—⟨benzene⟩—OCH3
                     O      H2
```

Letztere Verbindung verliert 1 Mol. Wasser und liefert die Verbindung IV, welche ihrerseits unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in p-Methoxysalicylsäure V

```
CH3O—⟨benzene⟩—OH            O2N—⟨benzene⟩—O CH3
                         +
     ⟨benzene⟩—COOH          CH3—⟨benzene⟩—OCH3
         V                           VI
```

und 6-Nitrohomoveratrol VI übergeht.

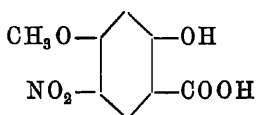
W. H. Perkin[1]) erhielt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylbrasilon einen Körper, welcher sich in alkalischer Lösung in p-Methoxysalicylsäure und zwei neutrale Substanzen vom Schmelzp. 118 und 206° spaltet. Diesem Körper $C_{19}H_{10}O_9N$ dürfte wahrscheinlich folgende Formel zukommen

```
                         O
CH3O—⟨benzene⟩——————————CH2        NO2—⟨benzene⟩—OCH3
                         
     ⟨benzene⟩\COO/C (OH) . CH2—⟨benzene⟩—OCH3
```

Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon

Die Substanz vom Schmelzpunkt 118° dürfte als Nitrohomoveratrol Bouvins[2]), die Substanz vom Schmelzp. 205 bis 206° als ein Dinitrohomobrenzcatechin anzusprechen sein.

Aus den mit Salpetersäure entstandenen Spaltungsprodukten isolierte Perkin ferner Nitromethoxysalicylsäure, $C_8H_7O_6N$, Schmelzp. 230°

```
CH3O—⟨benzene⟩—OH

NO2—⟨benzene⟩—COOH
```

Das Verhalten des Tetramethoxyhämatoxylons gegenüber Chromsäure, Kaliumpermanganat und Salpetersäure ist ein ganz analoges, und die Spaltungsprodukte entsprechen denen des Trimethylbrasilons.

[1]) W. H. Perkin, Proc. chem. soc. 18, 147; Chem. Centralbl. 1902, II, 216. — [2]) Ann. Chim. Phys. 13, 480 (1898); Chem. Centralbl. 1908, I, 1023.

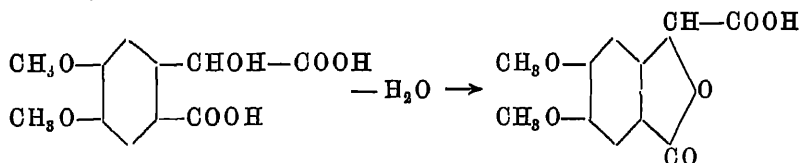
Herzig und Pollak[1]) erhielten beim Behandeln von Tetramethylhämatoxylon mit Salpetersäure ein Dinitroderivat, $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$, Schmelzp. 187 bis 192°, welches sich auch ganz analog in alkalischer Lösung in 6-Nitrohomoveratrol, 4, 5, 4', 5'-Tetramethoxy-2, 2'-dinitrodibenzyl und in die von Perkin und Yates schon isolierte 2-Carboxy-5, 6-dimethoxyphenoxyessigsäure spaltet. Die Spaltung kann bis zur p-Methoxysalicylsäure gehen.

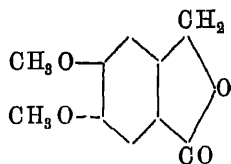
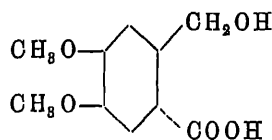
W. H. Perkin jun.[2]), welcher den Abbau des Trimethylbrasilons weiter studierte, stellte fest, daß bei der Oxydation dieses Körpers mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur außer m-Hemipinsäure, 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure und Brasilsäure noch vier andere Säuren entstehen und sich aus den Mutterlaugen isolieren lassen. Es sind dies

I. Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure:

[Strukturformel: Benzolring mit $CH_3O$—, $CH_3O$—, —CO—COOH, —COOH]

Schmelzp 150°, welche beim Erhitzen auf 200° in eine neue Säure $CHO—C_6H_2(OCH_3)_2COOH$, Schmelzp 212° (zers), wahrscheinlich Metaopiansäure übergeht. Reduziert man die Dimethoxycarboxybenzoylameisensäure mit Natriumamalgam, so entsteht das Lacton der Dimethoxycarboxymandelsäure, $C_{11}H_{10}O_6$, Schmelzp. 207°

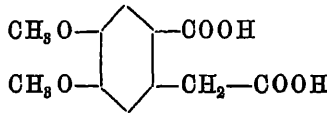
[Strukturformeln: $CH_3O$, $CH_3O$, —CHOH—COOH, —COOH — $H_2O$ → $CH_3O$, $CH_3O$, CH—COOH, O, CO]

Erhitzt man das Lacton über seinen Schmelzpunkt, so geht es in m-Mekonin über, $C_{10}H_{10}O_4$, Schmelzp 155 bis 156°

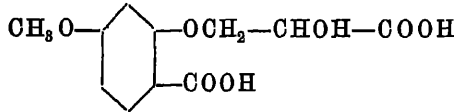
[Strukturformeln: $CH_2$, $CH_3O$, $CH_3O$, O, CO — $CH_2OH$, $CH_3O$, $CH_3O$, COOH]

m-Mekonin, Lacton der m-Mekoninsäure

dieses liefert mit Oxydationsmitteln quantitativ m-Hemipinsäure.

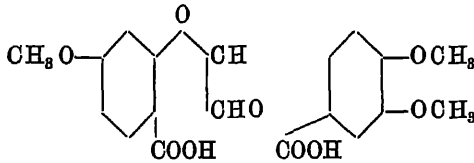
II Dimethoxycarboxybenzylameisensäure, $C_{11}H_{12}O_6$, Schmelzp 214° (zersetzt)

[1]) Herzig und Pollak, Ber d. deutsch chem. Ges 36, 399 (1903) —
[2]) W H Perkin jun, Journ chem. soc 81, 1008 (1902)

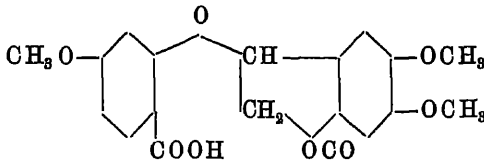
$CH_3O$—, —COOH
$CH_3O$—, —$CH_2$—COOH

III Methoxycarboxyphenoxymilchsäure, $C_{11}H_{10}O_7$, Schmelzp. 216°:

$CH_3O$—, —$OCH_2$—CHOH—COOH
—COOH

welche den Resorcylkern enthält.

IV. Brasilinsäure, $C_{19}H_{18}O_9$, Schmelzp. 208 bis 210°.

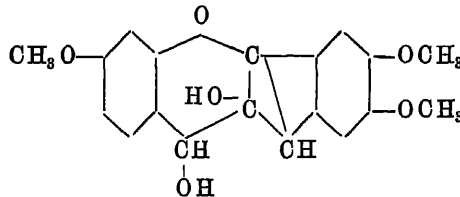
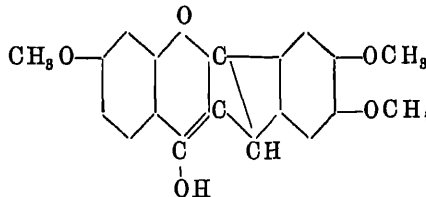
O
$CH_3O$—, CH, CHO, COOH — COOH, —$OCH_3$, —$OCH_3$

Phenylhydrazin wirkt auf diese Säure ein unter Bildung von Anhydrobrasilinsäurephenylhydrazon, $C_{25}H_{22}O_7N_2$, Schmelzp. 227°:

Reduziert man Brasilinsäure mit Natriumamalgam, so entsteht das Lacton der Dehydrobrasilinsäure, $C_{19}H_{18}O_8$, Schmelzp. 227°.

O
$CH_3O$—, CH——, —$OCH_3$
$CH_2$, —$OCH_3$
COOH, OCO

Gilbody und Perkin[1]), welche auf Grund dieser Abbauprodukte dem Trimethylbrasilon und dem Anhydroderivate folgende Formeln zuerteilen:

O
$CH_3O$—, C——, —$OCH_3$
HO—C, —$OCH_3$
CH, CH
OH

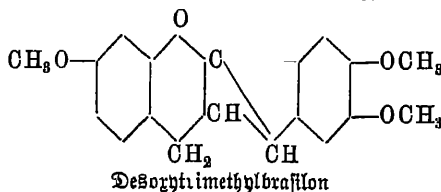
Trimethylbrasilon

O
$CH_3O$—, C——, —$OCH_3$
C, —$OCH_3$
C, CH
OH

Anhydrotrimethylbrasilon

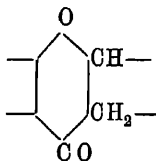
[1]) Gilbody und Perkin, Journ. chem soc 81, 1040 (1902)

stellten fest, daß durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trimethylbrasilon unter Reduktion eine Verbindung $C_{19}O_{18}H_4$, Schmelzp. 173°

$$CH_3O-C_6H_3\langle CH_2, O \rangle \ldots C \ldots CH \ldots CH \ldots C_6H_2(OCH_3)_2$$

Desoxytrimethylbrasilon

entsteht.

Gegen die von v. Kostanecki und von W. H. Perkin für das Oxydationsprodukt des Trimethylbrasilins aufgestellten Formeln äußern Herzig und Pollak ihr Bedenken. Es muß gegen beide Formeln in Erinnerung gebracht werden, daß bis jetzt in keiner Weise die angenommenen Hydroxylgruppen nachgewiesen werden konnten. Bei den Acetylierungsversuchen erhält man stets unter Verlust von 1 Mol. Wasser Acetyltrimethyldehydrobrasilin, oft neben unverändertem Trimethylbrasilon[1]). Der Fall liegt ähnlich bei dem Nitroderivate. Ein weit wichtigeres Verhalten, welches die angegebenen Diolformeln nicht klar zum Ausdruck bringt, ist die Reaktionsfähigkeit des Trimethylbrasilons[2]) mit Hydroxylamin. Auch das Nitrotrimethylbrasilon, sowie das Tetramethylhämatoxylon[3]) zeigen diese Reaktionsfähigkeit, wobei Substanzen entstehen, welche die Zusammensetzung der Oxime besitzen. Das Oxim des Nitrotrimethylbrasilons läßt sich auch glatt mit Säure in seine Komponenten spalten. Diese Tatsache hat einige Analogie mit der Passivität des $\gamma$-Pyronkernes gegenüber Hydroxylamin, welche jedoch aufgehoben wird, wenn der $\gamma$-Pyronkern dihydriert ist, ähnlich den Flavanonderivaten

$$\begin{array}{c} O \\ -\diagup\ \diagdown CH- \\ |\qquad | \\ -\diagdown\ \diagup CH_2- \\ CO \end{array}$$

Dieser Umstand würde für das Vorhandensein eines solchen Kernes im Trimethylbrasilon sprechen

Herzig und Pollak[2]) erhielten durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylbrasilon einen Körper $C_{19}H_{19}O_6N$, Schmelzp. 203 bis 205°, welcher die Zusammensetzung eines Oxims hat und dessen Acetylderivat, $C_{21}H_{21}O_7N$, bei 179 bis 182° schmilzt

Nitro-$\beta$-trimethylbrasilonoxim, $C_{19}H_{20}O_2N_2$, Schmelzp. 159 bis 162°[4]), regeneriert mit Säure die Komponenten

Acetyltetramethylhämatoxylonoxim, $C_{22}H_{23}O_8N$, Schmelzp 179 bis 183°.

[1]) Herzig u Pollak, Monatsh f Chem 23, 175 (1902) — [2]) Dieselben, Ber d deutsch chem Ges. 36, 398 (1903) — [3]) Dieselben, ibid 36, 3713 (1903). — [4]) Dieselben, ibid. 36, 2319 (1903)

Während Trimethylbrasilon und Tetramethylhämatoxylon mit Hydroxylaminchlorhydrat Verbindungen liefern, welche der Zusammensetzung nach als Oxime aufgefaßt werden müssen, konnte bis jetzt kein Phenylhydrazinderivat dieser Körper erhalten werden, vielmehr stellten Perkin und Gilbody [1]), wie schon oben erwähnt, fest, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Eisessig auf Trimethylbrasilon Reduktion eintritt unter Bildung von Desoxytrimethylbrasilon, $C_{16}H_9O(OCH_3)_3$. Herzig und Pollak [2]) indessen zeigten, daß, wenn die Einwirkung bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wird, ein stickstoffhaltiges Produkt erhalten werden kann, welches die Zusammensetzung eines Hydrazons weniger 1 Mol Wasser besitzt $C_{22}H_{18}N_2O(OCH_3)_3$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 239 bis 242°. Die neue Verbindung ist nicht mehr acetylierbar, und es dürfte vermutlich unter Wasserabspaltung Ringschluß eingetreten sein Die einfachste Erklärung für die Bildung des Desoxyderivates von Perkin wäre die, daß sich zuerst die stickstoffhaltige Verbindung $C_{25}H_{22}N_2O_4$ bildet, welche dann unter Reduktion in die Verbindung $C_{19}H_{18}O_4$, in Stickstoff und $C_6H_6$ gespalten wird

Diese Annahme muß jedoch zurückgewiesen werden, da durch Behandeln der gelben stickstoffhaltigen Substanz mit Phenylhydrazin und Eisessig kein Desoxytrimethylbrasilon erhalten werden konnte, sondern der Körper wird unverändert zurückerhalten. Hierdurch wird die Auffassung nahe gelegt, daß Trimethylbrasilon in zwei Formen existieren kann, und daß für die Reduktion vielleicht nur die Enolform geeignet ist, während die Bildung des Phenylhydrazinderivates der Ketoform zufällt

Auch das Tetramethylhämatoxylon [3]) liefert mit Phenylhydrazin und Eisessig bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein stickstoffhaltiges Produkt, $C_{22}H_{12}N_2O(OCH_3)_4$, welches in gelben Nadeln krystallisiert und bei 234 bis 237° schmilzt. Diese stickstoffhaltigen Produkte werden ebenfalls erhalten, wenn man die Oxime mit Phenylhydrazin und Eisessig erwärmt, es tritt hierdurch der enge Zusammenhang zwischen der Oximbildung und der Bildung der stickstoffhaltigen Phenylhydrazinderivate deutlich hervor. Obschon letztere nicht acetylierbar sind, so kann man durch vorherige Reduktion mit Zinkstaub und Acetylieren, oder durch reduzierende Acetylierung aus dem Trimethylbrasilonderivate einen Körper, $C_{22}H_{14}N_2O(OCH_3)_3(C_2H_3O)$, Schmelzp. 214 bis 217°, erhalten, welcher nach dem Verseifen mit Ferrichlorid behandelt in den ursprünglichen gelben Körper zurückverwandelt wird.

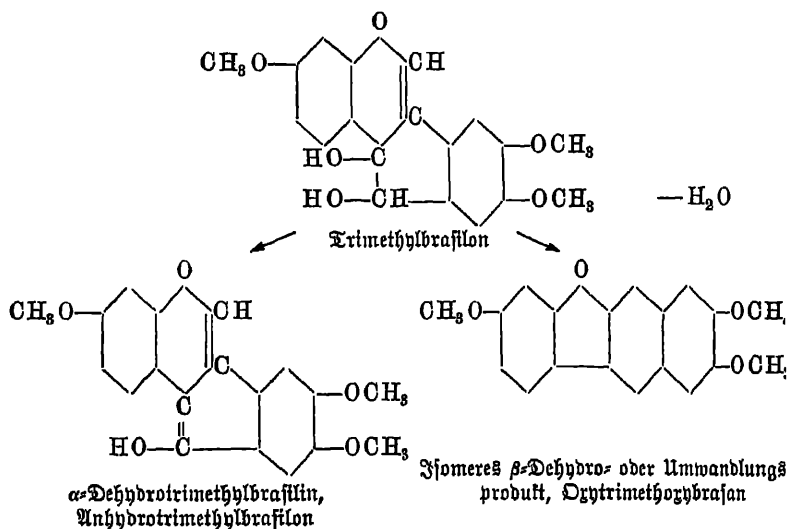
Der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach liegt ein dihydriertes Produkt vor.

Wie schon gezeigt wurde, entstehen die Dehydroderivate aus dem Trimethylbrasilon durch einfache Wasserabspaltung, während die isomeren Dehydrokörper, die sogenannten Umwandlungsprodukte, sich nach v Kostanecki derart bilden, daß an Trimethylbrasilon sich 1 Mol Wasser anlagert und darauf 2 Mol Wasser abgespalten werden.

[1]) Perkin u. Gilbody, Journ. chem soc 81, 1040 (1902) — [2]) Herzig u. Pollak, Ber d deutsch chem Ges 38, 2166 (1905) — [3]) Dieselben, ibid 39, 265 (1906)

Trimethylbrasilon $-H_2O$

α-Dehydrotrimethylbrasilin, Anhydrotrimethylbrasilon

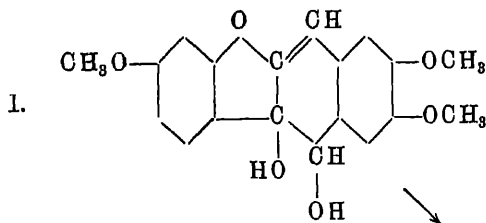
Isomeres β-Dehydro- oder Umwandlungsprodukt, Oxytrimethoxybrasan

Während die Bildung der Dehydroderivate sich mit alkalischen Agenzien oder beim Acetylieren vollzieht, so findet die Umwandlung in die isomeren Körper vorzugsweise mit Säuren in der Wärme statt.

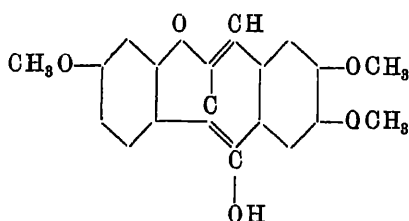
Läßt man aber auf Trimethylbrasilon kurze Zeit Schwefelsäure in der Kälte einwirken, so wird nach Herzig und Pollak[1]) kein Wasser abgespalten sondern man erhält einen Körper $C_{16}H_9O_3(OCH_3)_3$ vom Schmelzp. 170 bis 173°, welcher mit dem Ausgangsprodukte isomer ist. Beim Acetylieren liefert es jedoch das β-Acetyldehydrotrimethylbrasilin vom Schmelzp. 183 bis 185°.

Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol wird das isomere Umwandlungsprodukt ebenfalls in das β-Dehydroprodukt übergeführt.

Ganz ähnlich liegen diese Verhältnisse beim Tetramethylhämatoxylon, dessen isomeres Produkt bei 165 bis 167° schmilzt.

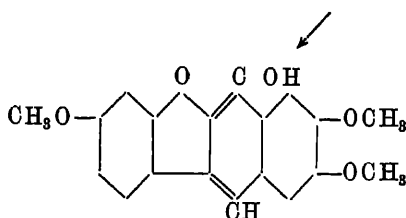
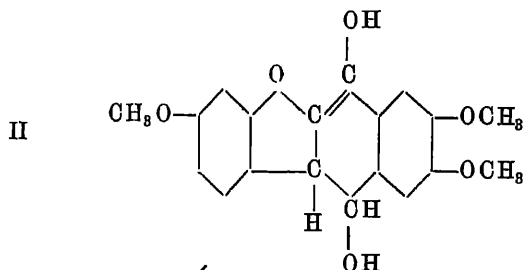
Herzig und Pollak[2]) nehmen an Hand der Trimethylbrasilonformel Kostaneckis für das isomere β-Derivat die Formeln I und II als möglich an, welche unter Verlust von 1 Mol. Wasser in die Brasanderivate übergehen.

I.

...ak, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 631 (1904) — ... Chem. 25, 871 bis 893. Chem. Centralbl. 1904, II,

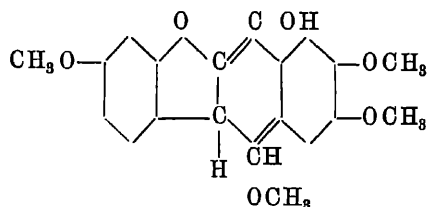
O CH
$CH_3O$— —$OCH_3$
C —$OCH_3$
C
OH

Für die Dehydroderivate nach Kostanecki

OH
O C
II $CH_3O$— C —$OCH_3$
C —$OCH_3$
H CH
OH

↙

O C OH
$CH_3O$— —$OCH_3$
—$OCH_3$
CH

Das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons ist in bezug auf eine Hydroxylgruppe stark sauer und infolgedessen leicht methylierbar. Der hierbei entstehende leicht verseifbare Äther ist aber selbst bei längerem Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat nicht acetylierbar, noch spaltet er Wasser ab.

Diese Tatsachen lassen sich nur mit der Annahme deuten, daß durch die Alkylierung die abzuspaltende Hydroxylgruppe fixiert wird. Die Nichtacetylierbarkeit kommt aber auch so nicht zum Ausdruck und müßte wohl in einer tautomeren Formel ihre Erklärung suchen:

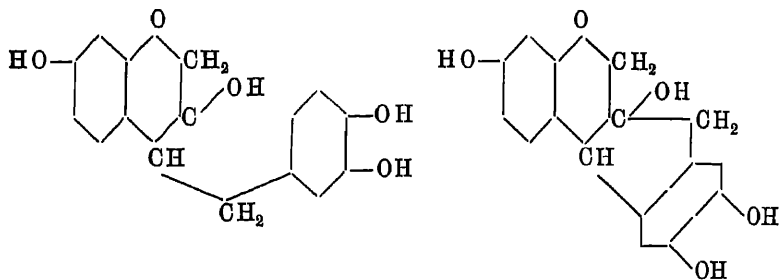
O C OH
$CH_3O$— C —$OCH_3$
C —$OCH_3$
H CH
$OCH_3$

Zieht man diese Annahme in Betracht, so drängt sich die Frage auf, warum diese Erscheinung nicht auch bei den $\beta$-Dehydro- oder Brasanderivaten stattfindet.

Herzig und Pollak haben noch andere Formelbilder herangezogen, ohne jedoch ein solches zu finden, welches mit der Auffassung der β-Dehydroderivate als Brasanabkömmlinge in gute Übereinstimmung gebracht werden könnte.

Herzig und Pollak[1]) besprachen seinerzeit die Möglichkeit, daß Brasilein die doppelte Formel $(C_{16}H_{12}O_5)_2$ haben könnte, und damit wäre auch eine Erklärung der Nichtreduzierbarkeit zum Brasilin, wie bisher angenommen wurde, gegeben und ein Analogon zum Indigotin geschaffen.

Die Beziehungen zwischen dem Brasilin und dem Farbstoff Brasilein sind jetzt durch Herzig und Pollak[2]) definitiv dahin aufgeklärt worden, daß die beiden Körper im Verhältnis eines Leukokörpers zum Farbstoff zueinander stehen, das Brasilein, welches aus dem Brasilin durch Entfernung von zwei Wasserstoffatomen entsteht, läßt sich wieder leicht zu Brasilin reduzieren. Es ist somit eine der Hauptstützen gegen die chinoide Struktur gefallen.

Herzig und Pollak erhielten nämlich bei der reduzierenden Acetylierung des Brasileins das Tetraacetylbrasilin vom Schmelzp 143 bis 145°, welches mit dem aus Brasilin direkt erhaltenen Tetraacetylbrasilin identisch ist

Diese Forscher geben, gestützt auf die bis jetzt bekannten Tatsachen und namentlich auf die Ketonnatur des Trimethylbrasilons, jeder Brasilinformel, welche diese Ketonnatur des Brasilinoxydationsproduktes moglich macht, den Vorzug. Sie schlagen aus diesem Grunde[3]) für Brasilin eine ähnliche Konfiguration vor, wie Pfeiffer[4]):



Pfeiffersche Formel

Nach Herzig und Pollak[5]) erklärt sich der Übergang in die α-Dehydroverbindung wie folgt

[1]) Herzig u Pollak, Ber d. deutsch. chem. Ges 36, 398 (1903) — [2]) Dieselben, ibid 36, 3951 (1903) — [3]) Dieselben, ibid 39, 267 (1906). — [4]) Pfeiffer, Chem. Zeitschr 3, 380, 420 (1904) — [5]) Herzig und Pollak, Monatsh f. Chem. 27, 1906, S 743

Trimethylbrasilon

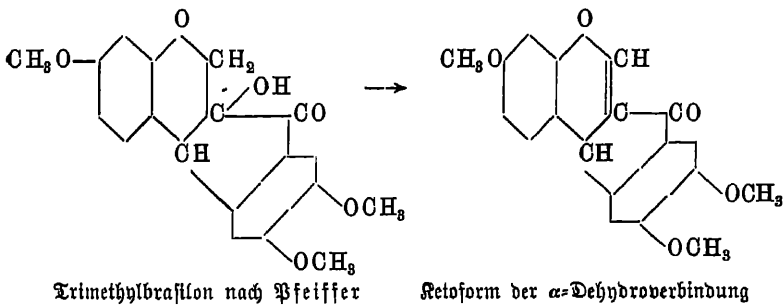
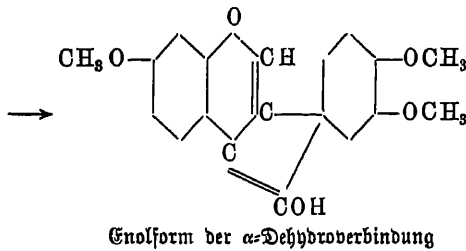
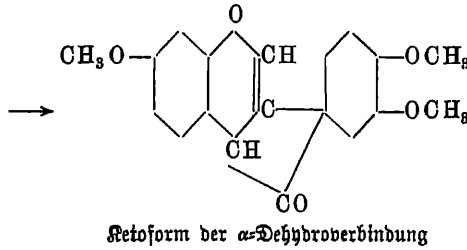
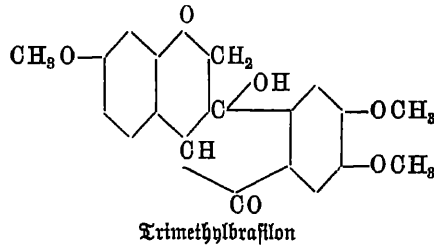
→

Ketoform der α-Dehydroverbindung

→

Enolform der α-Dehydroverbindung

→

Trimethylbrasilon nach Pfeiffer — Ketoform der α-Dehydroverbindung

Wie man sieht, leidet die Formel Pfeiffers an dem Nachteil, daß sie den Übergang in die Enolform nicht ungezwungen erklärt, da die CO-Gruppe kein benachbartes Wasserstoffatom vorfindet.

Für das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons (mit konzentrierten Säuren) läßt sich ebenfalls eine Konstitutionsformel ableiten, welche allen Eigenschaften Rechnung trägt und es auch deutlich macht, weshalb der Äther bzw Ester dieses Umwandlungsproduktes kein Wasser abzuspalten vermag, daher kein β-Dehydrotrimethylbrasilon liefern kann

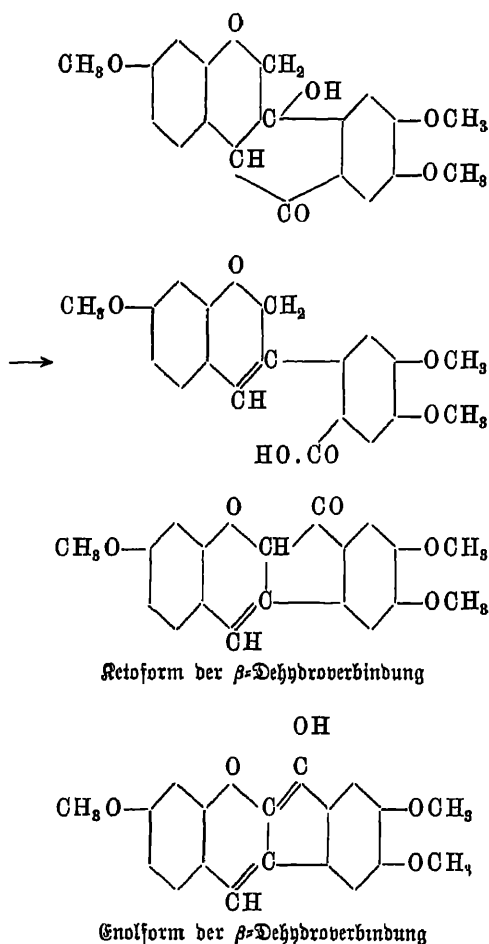
O
$CH_3O$— —$CH_2$
OH
C —$OCH_3$
CH —$OCH_3$
CO

O
$CH_3O$— —$CH_2$
→ C —$OCH_3$
CH —$OCH_3$
HO.CO

O CO
$CH_3O$— CH —$OCH_3$
C —$OCH_3$
CH

Ketoform der β-Dehydroverbindung

OH
O C
$CH_3O$— C —$OCH_3$
C —$OCH_3$
CH

Enolform der β-Dehydroverbindung

Auch die Pfeiffersche Formel leitet das Umwandlungsprodukt von einem carboxylierten Derivate ab. Die Konfiguration leidet wiederum unter dem Übelstande, daß die CO-Gruppe kein benachbartes Wasserstoffatom besitzt, und daher eine Enolformel nicht ungezwungen gegeben werden kann.

Aus der Tatsache, daß Trimethylbrasilin glatt zu Trimethylbrasilon verwandelt wird, Tetramethylbrasilin hingegen kein Brasilon gibt, muß jedenfalls der Schluß gezogen werden, daß die vierte Hydroxylgruppe, welche sich nur schwierig methylieren läßt, bei der Oxydation in Mitleidenschaft gezogen wird.

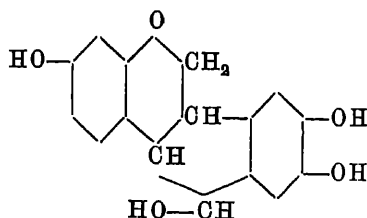
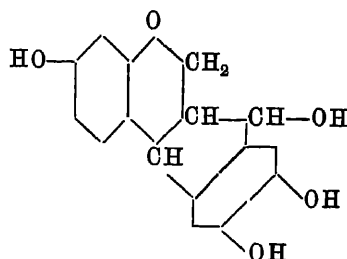
Herzig und Pollak[1]) glauben aus diesem Grunde ihre zuerst vor-

[1]) Herzig und Pollak, Monatsh. f. Chem. 27, 1906, S. 743.

geschlagenen Formeln modifizieren zu müssen, ebenso auch, in Anlehnung an ihre Formel, die Formel von Pfeiffer, so daß wir gegenwärtig zu den Formeln von Feuerstein und Kostanecki und W. H. Perkin die Formeln von Herzig und von Pfeiffer stellen müssen.

O
HO— CH$_2$
CH— —OH
CH —OH
HO—CH

Herzigs Brasilinformel

O
HO— CH$_2$
CH—CH—OH
CH
OH
OH

Pfeiffersche Brasilinformel verändert durch Herzig und Pollak

(Herzigs Formel deckt sich jetzt mit der von Kostanecki-Lampe, S. 190)

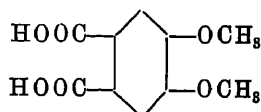
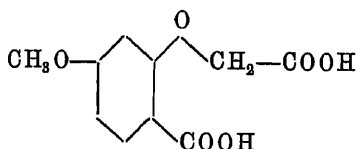
Die Pfeiffersche Formel, welche, wie man sieht, etwas abgeändert wurde, läßt auf diese Weise auch die Bildung der Keto- und Enolformen der α- und der β-Dehydroverbindungen leicht erkennen.

Im Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilons kommt in der für diese Verbindung gegebenen Formulierung die stark saure OH-Gruppe, welche wir in einer Carboxylgruppe finden, klar zum Ausdruck. Sie läßt sich alkalisch oder mit Alkohol und Salzsäure alkylieren. Ferner kann sie bei Gegenwart von Phenolphtalein scharf titriert werden. Aus diesem Verhalten muß auf eine Carboxylgruppe geschlossen werden. Die Äther bzw. Ester sind auch leicht wieder verseifbar.

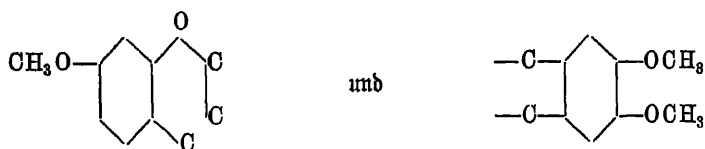
Hydroxylamin ist ohne Wirkung. Phenylhydrazin reduziert dies Umwandlungsprodukt nicht; Zinkstaub ist ebenfalls ohne Wirkung

W. H. Perkin und R. Robinson[1]) unterwerfen die Perkin-Gilbodysche Brasilinformel einer kritischen Untersuchung Aus der Entstehung von 2-Carboxy-5-methoxyessigsäure und Hemipinsäure.

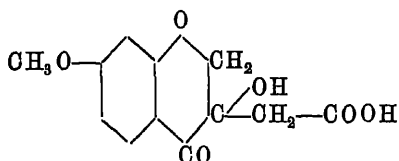
O
CH$_3$O— CH$_2$—COOH
COOH

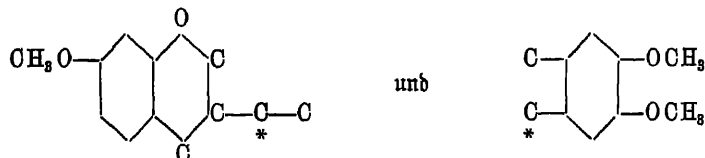
HOOC— —OCH$_3$
HOOC— —OCH$_3$

bei der Oxydation von Trimethylbrasilin, $C_{19}H_{20}O_5$, folgt, daß Trimethylbrasilin die Komplexe

[1]) W. H Perkin u. Robinson, Journ. chem soc 93, 489 W H Perkin, Engels u Robinson, ibid 93, 1115 (1908)

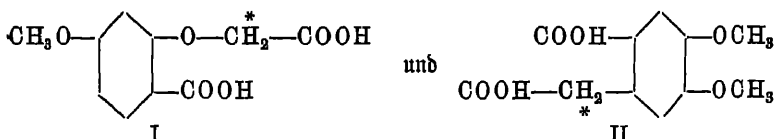
$CH_3O$—(Benzolring)—O—C, C, C   und   —C—, —C—(Benzolring)—$OCH_3$, —$OCH_3$

enthält, welche jedoch ein Kohlenstoffatom gemeinsam haben müssen, da die Summe der Kohlenstoffzahl $C_{20}$ beträgt.

Aus der Bildung der Brasilsäure einerseits, deren Konstitution diese Forscher durch die Synthese ihres Anhydroderivates unzweideutig bewiesen haben

$CH_3O$—(Benzolring)—O—$CH_2$—C(OH)($CH_2$—COOH)—CO

sowie der Metahemipinsäure andererseits muß man jedenfalls den Schluß ziehen, daß im Brasilin die Gruppierungen:

$CH_3O$—(Benzolring)—O—C—C(—C—C)—C, mit * am mittleren C   und   C, C*—(Benzolring)—$OCH_3$, —$OCH_3$

vorhanden sind, welche im Molekül so ineinander greifen, daß sie die mit * bezeichneten C-Atome gemeinsam haben.

Da unter den Abbauprodukten von Trimethylbrasilin mit Kaliumpermanganat neben der 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure I auch die 2-Carboxy-4, 5-dimethoxyphenylessigsäure II.

$CH_3O$—(Benzolring)—O—$\overset{*}{C}H_2$—COOH, —COOH (I)   und   COOH—, COOH—$\underset{*}{C}H_2$—(Benzolring)—$OCH_3$, —$OCH_3$ (II)

aufgefunden wurde und beide Säuren die Gruppe $CH_2$ enthalten, muß ebenfalls angenommen werden, daß im Brasilinmolekül diese Gruppen vorhanden sind, da wir bis jetzt noch keinen Fall kennen gelernt haben, daß eine $CH_2$-Gruppe bei einem Oxydationsprozesse entsteht.

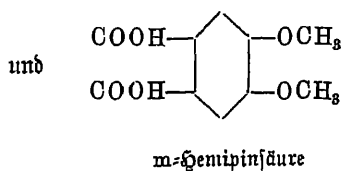
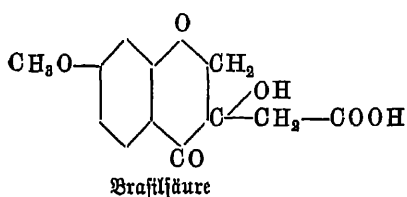
Trimethylbrasilin muß sich nun aus den beiden Komplexen

$O$
$CH_3O—$ $CH_2$
$OH$
$C—CH_2—COOH$
$CO$

Brasilsäure

und

$COOH—$ $—OCH_3$
$COOH—$ $—OCH_3$

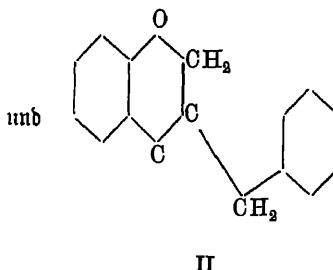
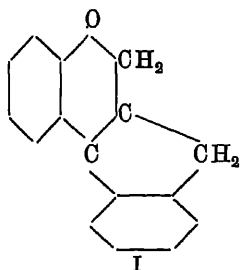
m-Hemipinsäure

aufbauen und zwar so, daß es der oben genannten Bedingung genügt. Es liegen dafür zwei Möglichkeiten vor

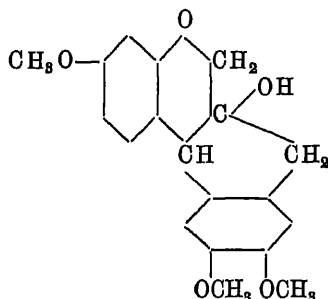
$O$
$CH_2$
$C$
$C$ $CH_2$

I

und

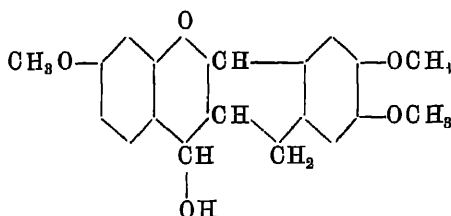
$O$
$CH_2$
$C$
$C$
$CH_2$

II

Jedenfalls dürfte die zweite Möglichkeit nicht sehr wahrscheinlich sein, so daß für Brasilintrimethyläther die Formel

$O$
$CH_3O—$ $CH_2$
$OH$
$C$
$CH$ $CH_2$
$OCH_3$ $OCH_3$

entwickelt werden kann

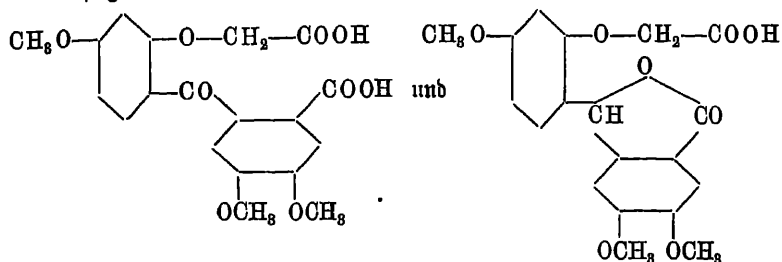
Wie man sieht, ist diese Formel identisch mit der Formel von Pfeiffer

Aus der früheren Perkinschen Formel:

$O$
$CH_3O—$ $CH—$ $—OCH_3$
$CH$ $—OCH_3$
$CH$ $CH_2$
$OH$

ür Trimethylbrasilin mußten für die Brasilinsäure und das Lacton der Dehydrobrasilinsäure die oben auf Seite 193 angegebenen Konstitutionsformeln abgeleitet werden — Aus der Brasilinformel nach Pfeiffer-

Perkin muß man jedoch für Brasilinsäure und Dehydrobrasilinsäurelacton folgende Formeln ableiten·

$CH_3O$— —O—$CH_2$—COOH
—CO COOH und
$OCH_3$ $OCH_3$ .

$CH_3O$— —O—$CH_2$—COOH
O
CH CO
$OCH_3$ $OCH_3$

Letztere Annahme wurde durch die Synthese dieser beiden Körper glänzend bestätigt (siehe unten).

Auch die Synthese der Hämatoxylinsäure beweist die enge Verwandtschaft des Hämatoxylins mit dem Brasilin, ersteres ein Pyrogallol- und Brenzcatechinabkömmling, letzteres ein Derivat des Resorcins und Brenzcatechins.

An Hand ihrer neuen Konstitutionsformel erklären nun Perkin und Robinson (l. c) die Bildung des Trimethylbrasilons folgendermaßen

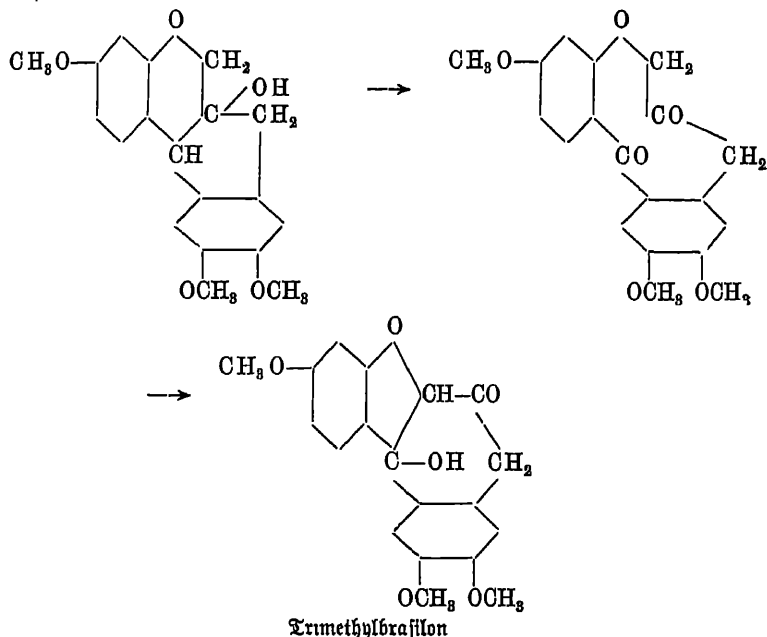
Durch Oxydation des Trimethylbrasilins mit Chromsäure werden unter Ringsprengung die Gruppe —COH sowie die CH-Gruppe intermediär in die Carbonylgruppen verwandelt. Das intermediär gebildete Diketon, welches jedoch unbeständig sein muß, geht unter Aldolkondensation in das Trimethylbrasilon über

O
$CH_3O$— $CH_2$
OH
C—$CH_2$
CH
$OCH_3$ $OCH_3$

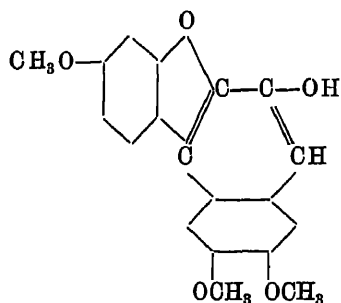
→

O
$CH_3O$— $CH_2$
CO
CO $CH_2$
$OCH_3$ $OCH_3$

→

O
$CH_3O$—
CH—CO
C—OH $CH_2$
$OCH_3$ $OCH_3$

Trimethylbrasilon

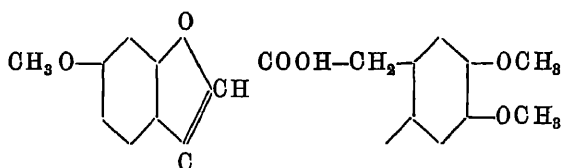
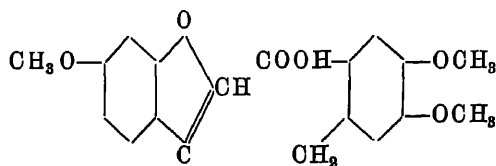
Dem Anhydrotrimethylbrasilon käme sodann folgende Struktur zu.

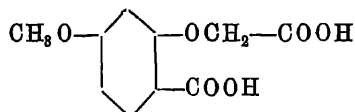
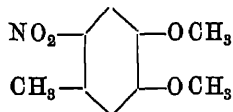
O
$CH_3O$— C—C—OH
O CH
$OCH_3$ $OCH_3$

Es erscheint als Abkömmling des β-Naphtols und zeigt auch dessen teaktionen, so kuppelt es mit Diazokörpern unter Bildung von Farbstoffen, )elche denen des β-Naphtols ähnlich sind.

Dem Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilons erteilen diese Forscher )lgende Strukturformeln:

O
$CH_3O$— CH $COOH—CH_2$— —$OCH_3$
C —$OCH_3$

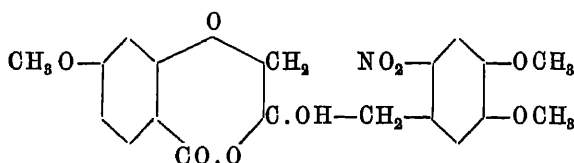
der

O
$CH_3O$— CH COOH— —$OCH_3$
C $CH_2$ —$OCH_3$

Durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Trimethylbrasilon entsteht, ie schon gezeigt wurde, Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon[1]), welches ı alkalischer Lösung in Nitrohomoveratrol und p-Methoxysalicylsäure gespalten ird. Oxydiert mit Permanganat liefert es

$CH_3O$— —$OCH_2$—COOH $NO_2$— —$OCH_3$
—COOH $CH_3$— —$OCH_3$

2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure Nitrohomoveratrol

Es würde daher dem Nitrohydroxydihydrotrimethylbrasilon lgende Formel zukommen

[1]) Journ chem soc. 81, 1049 (1902)

O
$CH_3O$— —$CH_2$ $NO_2$— —$OCH_3$
C.OH—$CH_2$— —$OCH_3$
CO.O

## Optisches Verhalten.

Daß Hämatoxylin und Brasilin optisch aktiv sind, ist schon lange bekannt. Herzig und Pollak[1]) konnten nachweisen, daß Acetyltrimethylbrasilin, sowie Acetyltetramethylhämatoxylin optisch aktiv sind, wie dies auch zu erwarten war.

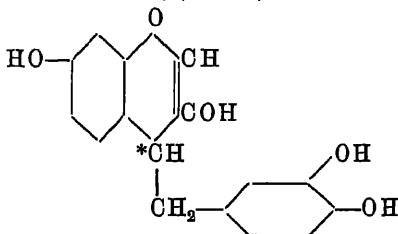
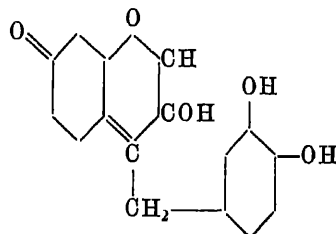
| | | |
|---|---|---|
| Acetyltrimethylbrasilin $[\alpha]_D$ in Eisessig . . . | | 125° 54′ 50″ |
| | und | 128° 14′ |
| Acetyltetramethylhämatoxylon $[\alpha]_D$ in Eisessig . . | | 151° 28′ 32″ |
| | und | 152° 11′ 14″ |
| Tetraacetylbrasilin $[\alpha]_D$ in Eisessig . . . . | | 75° 26′ 30″ |
| Durch reduzierende Acetylierung . . . . | | 76° 24′ 31″ |

Bei den meisten Umwandlungen des Brasilins wurden inaktive Derivate erhalten.

Die Feuerstein-Kostaneckische Formel besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (mit * bezeichnet), welches beim Übergang in Brasilein verschwindet. Herzig und Pollak sind daher der Meinung, daß falls Brasilein oder das durch die reduzierende Acetylierung aus diesem entstandene Tetraacetylbrasilin optisch aktiv erkannt werden, die Feuerstein-Kostaneckische Formel an Wahrscheinlichkeit verlieren würde

O
HO— CH
COH
*CH OH
$CH_2$— —OH

Brasilin (Feuerstein-Kostanecki)

O O
CH
OH
COH
C —OH
$CH_2$—

Brasilein

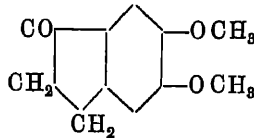
Die optische Aktivität des durch reduzierende Acetylierung entstandenen Tetraacetylbrasilins spricht demnach nicht zugunsten der Feuerstein-Kostaneckischen Formel.

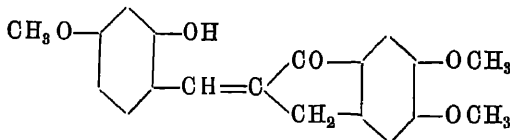
## Konstitution und Synthesen von Brasilinspaltungsprodukten sowie von Körpern, welche dem Brasilin nahe verwandt sein dürften.

W. H. Perkin und R. Robinson[2]) kondensierten in der Absicht, brasilinähnliche Körper zu erhalten, Veratrumaldehyd mit Essigester, die erhaltene

[1]) Herzig u. Pollak, Monatsh. f. Chem. 27, 743 (1906) — [2]) Perkin u. Robinson, Proc. chem. soc. 22, 160 bis 161. Chem. Centralbl. 1906, II, S. 882. Journ. chem. soc. 91, 1073 (1907)

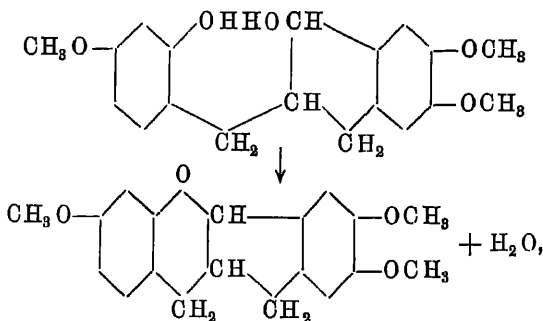
ımtsäure wurde durch Reduktion mit Natriumamalgam in die 3,4-Dimeth-yphenylpropionsäure $(CH_3O)\,3,4-C_6H_3-CH_2CH_2COOH$ verwandelt. Diese äure geht durch Kondensation ihres Chlorides in Gegenwart von Aluminium-'orid in Dimethoxyhydrindon über

CO — $C_6H_2$ — $OCH_3$
$CH_2$ — — $OCH_3$
$CH_2$

Letzteres wird mit p-Methoxysalicylaldehyd kondensiert:

$CH_3O$ — $C_6H_3$ — OH
— CH=C< CO — $C_6H_2$ — $OCH_3$
$CH_2$ — — $OCH_3$

Dieses Kondensationsprodukt liefert nach der Reduktion und Wasser-|paltung ein Hydrindochromanderivat·

$CH_3O$ — $C_6H_3$ — OH HO CH — $C_6H_2$ — $OCH_3$
CH — $OCH_3$
$CH_2$ $CH_2$

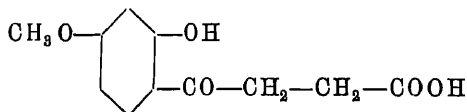
↓

O
$CH_3O$ — — CH — — $OCH_3$
CH — $OCH_3$ $+ H_2O$,
$CH_2$ $CH_2$

ches vom Trimethylbrasilin durch einen Mindergehalt von einem Saue-ffatom verschieden ist

Wie leicht ersichtlich ist, führt diese Synthese zu Produkten, deren Formeln der früheren Brasilinformel von Perkin-Gilbody nahe verwandt sind. Wie jedoch S 203 gezeigt wurde, ist diese Formel von Perkin wieder geändert worden

## Synthese der Anhydrobrasilsäure.

Perkin und R. Robinson[1]) kondensieren Resorcindimethyläther mit nsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Unter Abspaltung Methylgruppe bildet sich 2-Hydroxy-4-methoxybenzoylpropionsäure

$CH_3O$ — $C_6H_3$ — OH
— $CO-CH_2-CH_2-COOH$

[1]) Perkin und Robinson, Journ chem. soc 93, 506, 509 (1908)

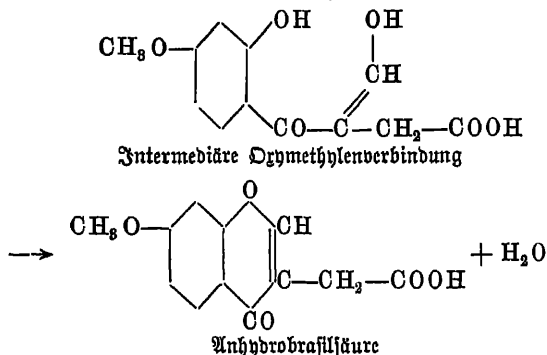
welche identisch ist mit dem Spaltungsprodukte aus Anhydrobrasilsäure m
Baryt.

Behandelt man den 2-Hydroxy-4-methoxybenzoylpropionsäuremethylest
mit Ameisensäureester und metallischem Natrium, so findet Kondensation ur
Ringbildung statt und man erhält die Anhydrobrasilsäure

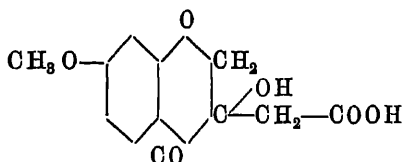
```
              /\  /OH      OH
  CH3 O—    |  |/           |
            |  |            CH
             \/ \          //
                 CO—C—CH2—COOH
```

Intermediäre Oxymethylenverbindung

```
                   O
     CH3 O—  /\  /\CH
    —>      |  |  ||                  + H2O
            |  |  |C—CH2—COOH
             \/ \/
                 CO
```

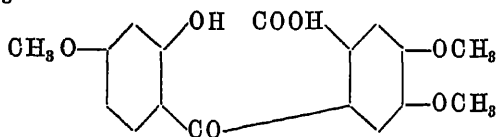
Anhydrobrasilsäure

identisch mit dem Abbauprodukte aus Trimethylbrasilin.

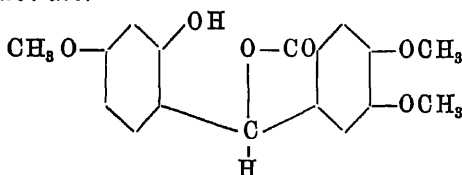
Es ist hiermit auch die Konstitution der Brasilsäure

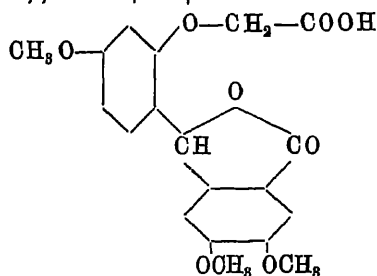
```
                  O
    CH3 O—  /\  /\CH2
           |  |  |  /OH
           |  |  |C<—CH2—COOH
            \/ \/
                CO
```

unzweideutig bestimmt.

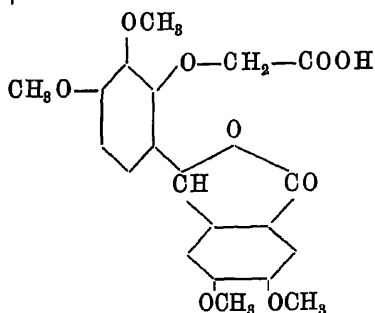
Synthese des Dihydrobrasilinsäurelaktons

m-Hemipinsäureanhydrid wurde unter der Einwirkung von Aluminiun
chlorid mit Resorcindimethyläther kondensiert, wobei unter Verseifung d
o-ständigen Methoxylgruppe 2'-Hydroxy-4',4,5-trimethoxy-2-benzoy
benzoesäure gebildet wird:

```
              /\  /OH   COOH\  /\
   CH3 O—    |  |            |  |—OCH3
             |  |            |  |—OCH3
              \/ \CO————————  \/
```

Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht letztere in 2-m-Mekony
5-methoxyphenol über:

```
              /\  /OH
   CH3 O—    |  |       O—CO/\
             |  |       |   |  |—OCH3
             |  |       |   |  |—OCH3
              \/ \————C————/ \/
                      |
                      H
```

Dieses, mit Chloressigester in Gegenwart von Alkali behandelt, liefert nach dem Ansäuren das Dihydrobrasilinsäurelakton.

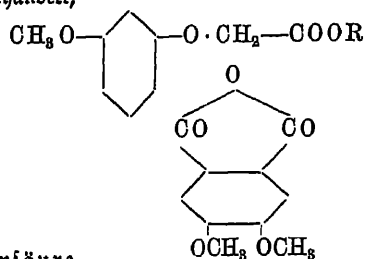
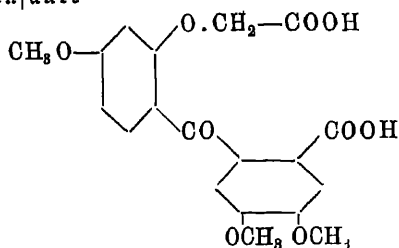
$CH_3O$— ; $O—CH_2—COOH$ ; O ; CH ; CO ; $OCH_3$ $OCH_3$

Auf ganz analogem Wege erhielten Perkin und Robinson das Dihydrohämatoxylinsäurelakton

$OCH_3$ ; $CH_3O$— ; $O—CH_2—COOH$ ; O ; CH ; CO ; $OCH_3$ $OCH_3$

## Synthese der Brasilinsäure

Wird 3-Methoxyphenoxyessigsäureester mit m-Hemipinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid behandelt,

$CH_3O$— ; —$O \cdot CH_2—COOR$ ; O ; CO ; CO ; $OCH_3$ $OCH_3$

o entsteht Brasilinsäure

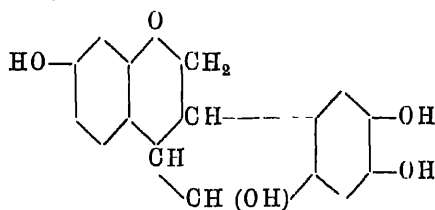
$CH_3O$— ; $O.CH_2—COOH$ ; CO ; COOH ; $OCH_3$ $OCH_3$

identisch mit der Brasilinsäure, die aus Trimethylbrasilin durch Oxyd
mit Permanganat erhalten wird.

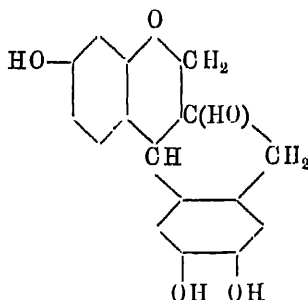
Durch die schönen Synthesen dieser Körper ist nun die Konstitution d
äußerst wichtigen Spaltungsprodukte des Trimethylbrasilins endgültig festg
worden.

## Zur Konstitution des Brasilins und des Hämatoxylins

Gibt man der Kostanecki-Lampeschen[1]) Formel gegenüber der e
von Feuerstein und Kostanecki (S. 179) aufgestellten den Vorzug, so st
sich heute bloß noch zwei Konstitutionsformeln gegenüber, die sich selbst
einander nicht sehr bedeutend unterscheiden. Die Formel von Kostanecki
Lampe deckt sich mit derjenigen, die von Herzig[2]) in letzter Zeit vorgeschla
wurde.

Perkin und Robinson[3]) befürworten (wie oben erwähnt) auf Gr
ihrer letzten Arbeiten, wobei sie sich besonders auf die Ergebnisse der Synth
der wichtigen Spaltungsprodukte stützen, eine Formel, welche Pfeiffer[4]) sei
zeit in Vorschlag brachte.

O
HO— $CH_2$
CH—— —OH
CH —OH
CH (OH)

Brasilinformel nach Kostanecki u. Lampe und Herzig u. Pollak.

O
HO— $CH_2$
C(HO)
CH $CH_2$
OH OH

Brasilinformel nach Pfeiffer und W. H. Perkin jun. und Robinson.

Das Ergebnis dieser Masse von ausgezeichneten Arbeiten über Brasi
und Hämatoxylin ist jedenfalls ein sehr befriedigendes, denn die endgültige F
stellung der Konstitutionsformel dieser beiden wichtigen Pflanzenfarbstoffe w
in nächster Zeit erwartet werden dürfen.

[1]) Kostanecki u. Lampe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1674 (1902).
[2]) Herzig, Monatsh. f. Chem. 25, 1906, S. 743. — [3]) Perkin u. Robinso
Journ. chem. soc. 93, 489, 517 (1908). — [4]) Chem. Zeitschr. 3, 380, 420 (190

Zum Schlusse seien noch die wichtigsten Abkömmlinge des Brasilins und Hämatoxylins übersichtlich zusammengestellt

## Brasilin.

### Methylderivate des Brasilins, Brasileïns und ihrer Abkömmlinge.

Brasilintrimethyläther, $C_{10}H_{20}O_5$[1]), wird in guter Ausbeute erhalten durch Methylieren von Brasilin mit einem Überschuß von Dimethylsulfat. Weiße Nadeln. Schmelzp 139 bis 140°, in konzentrierter Schwefelsäure rotgelb mit grüner Fluoreszenz löslich.

Trimethylbrasileïn, $C_{16}H_9(OCH_3)_3O_5$[2]), entsteht beim Behandeln von Brasileïn mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat und Kali.

Trimethylbrasileïn addiert Ameisensäure zu einer Verbindung.

Trimethylbrasileïnameisensäure, welche sich beim Behandeln mit Alkohol in die Komponenten spaltet.

Hydroxylamin reagiert unter Bildung von

Trimethylbrasileïnhydroxylamin, welches beim Stehen mit Alkalien in eine neutrale Substanz und Trimethylbrasileïn zerfällt.

Trimethylbrasilon[3]), $C_{19}H_{18}O_6$ = 3, 2′, 3′-Trimethoxyrufindandiol. Wird erhalten durch Oxydation von Trimethylbrasilin oder dessen Acetylderivat mit kalter Chromsäure Weiße Nadeln, schmilzt bei 150 bis 160°, wird bei 160 bis 170° wieder fest und schmilzt sodann bei 196 bis 198°, wobei unter Wasserabspaltung das α-Dehydroderivat entsteht. Die Verbindung hat Ketonnatur und gibt mit Hydroxylamin ein Oxim. Kurzes Behandeln mit starker Schwefelsäure führt zu einem isomeren Körper, dem sogenannten Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilons, während längere Einwirkung der Säure unter Wasserabspaltung das Dehydroderivat liefert. Beim Erwärmen mit Alkalien geht Trimethylbrasilon in das α-Dehydrotrimethylbrasilin = Anhydrotrimethylbrasilon über.

ψ-Trimethylbrasilon[4]), $C_{19}H_{18}O_6$, auch Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons genannt, entsteht bei längerem Kochen des Trimethylbrasilons mit Alkalien oder bei kurzer Einwirkung von starker Schwefelsäure Schmelzpunkt 170 bis 173°. Acetylierung liefert das Dehydroderivat.

Trimethylanhydrobrasilon[5]) = α-Trimethyldehydrobrasilin = 3, 2′, 3′-Trimethoxyrufindenol, $C_{19}H_{16}O_5$, entsteht beim Erwärmen von Trimethylbrasilon mit Alkalien, ferner beim Erhitzen gegen 200° Kristalle. Schmelzp. 198°.

[1]) Ber. d deutsch chem Ges 35, 1667 (1902) Chem Centralbl 1902, I, S 1353. — [2]) Proc chem soc. 22, 132 Chem Centralbl 1906, II, S 432 — [3]) Proc chem. soc 15, 27. Chem Centralbl 1899, I, S 758 Ber d deutsch. chem. Ges 35, 1667 (1902). Chem Centralbl 1902, I, S 1358 — [4]) Monatsh f. Chem 25, 871 (1904) Chem Centralbl. 1904, II, S 1313 — [5]) Ber. d deutsch. chem Ges 35, 1667 (1902) Chem Centralbl. 1902, I, S 1353

β-Trimethyldehydrobrasilin[1]) = (1' oder 4') 3, 6', 7'-D
methoxybrasan, $C_{19}H_{16}O_5$, wird erhalten beim Behandeln von Tri
brasilon mit Mineralsäuren. Schmelzp. 220°. Beim Methylieren geh
das β-Tetramethyldehydrobrasilin = Tetramethoxybrasan über.

α-Tetramethyldehydrobrasilin[2]), $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$, entsteht a
α-Acetyltrimethyldehydrobrasilin durch Methylieren mit Jodmethyl und
Schmelzp. 163 bis 165°.

β-Tetramethyldehydrobrasilin[2]), $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$ = 3
(1' oder 4')-Tetramethoxybrasan. Wird aus dem β-Acetyltri
dehydrobrasilin in gleicher Weise erhalten wie das α-Derivat. Es
ferner durch Methylieren des Tetraoxybrasans[3]). Schmelzp. 156 bis 1
konzentrierter Schwefelsäure mit stark grüner Fluoreszenz löslich — ein C
teristikum für die Brasanderivate

## Isobrasilein

Isobrasilein, welches bekanntlich bei Einwirkung von Schwefelsäu
Brasilein entsteht, geht, mit Natriumbisulfit behandelt, in ein wasserli
Produkt über, welches beim Druck auf Chrombeize ein Granat gibt.
Isohämatein.)

### Trimethylisobrasileinsulfat[4]).

Diese Verbindung wird anscheinend beim Behandeln von Trimethylb
mit Schwefelsäure gewonnen.

## Säuren.

Brasilinsäure[5]), $C_{19}H_{18}O_9$. Sie entsteht bei der Oxydation vo
methylbrasilin mit Kaliumpermanganat, farblose Krystalle aus verd
Essigsäure, Schmelzp. 208 bis 209°. W. H. Perkin jun und Rob
gelang die Synthese durch Kondensation von m-Hemipinsäureanhydr
3-Methoxyphenoxyessigester in Gegenwart von Chloraluminium (siehe ob

Dihydrobrasilinsäurelakton[5]), $C_{19}H_{18}O_8$. Dieser Körper w
der Reduktion der Brasilinsäure mit Natriumamalgam gebildet Nadel
Schmelzp 227° Auf synthetischem Wege wurde das Lacton ebenfall
W. H. Perkin jun und Robinson dargestellt.

Brasilsäure[6]), $C_{12}H_{12}O_6$. Diese Säure findet sich unter der
dationsprodukten von Trimethylbrasilin neben Brasilinsäure. Nadeln
Schmelzp. 129°. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure spa
1 Mol. Wasser ab und geht über in die

Dehydrobrasilsäure[6]), $C_{12}H_{10}O_5$ Sie wurde von W. H. Perki
und Robinson auf synthetischem Wege dargestellt durch Kondensatio

[1]) Monatsh. f Chem. 23, 177 (1902). Chem Centralbl 1902, I, S 1105
d. deutsch chem. Ges. 33, 2198 (1903) — [2]) Monatsh. f Chem 23, 177
Chem. Centralbl 1902, I, 1105 — [3]) Ber d deutsch chem Ges. 36, 2198 (
— [4]) Proc. chem. soc. 22, 132. Chem. Centralbl 1906, III, S 432 — [5])
chem soc. 93, 489 (1908). — [6]) Ibid. 93, 489.

Resorcindimethyläther mit Bernsteinsäureanhydrid vermittelst Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur usw.

## Acetylderivate.

Acetyltrimethylbrasilin, $C_{21}H_{22}O_6$. Wird erhalten durch Acetylieren von Trimethylbrasilin mit Acetanhydrid und Natriumacetat Dicke Nadeln, Schmelzp. 174 bis 176° Optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D$ 125° 54′ 50″ und 128° 14′.

α-Acetyltrimethyldehydrobrasilin[1]), $C_{21}H_{18}O_6$ = Acetyltrimethylanhydrobrasilon. Entsteht bei der Acetylierung von Trimethylbrasilon, wobei unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids das Trimethylbrasilon in das Dehydroderivat übergeführt wird Blättchen aus Eisessig, Schmelzp. 176°.

β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin[2]), $C_{21}H_{18}O_6$. Trimethylbrasilon wird mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, nach dem Eingießen in Wasser wird das erhaltene Produkt (β-Dehydrotrimethylbrasilin) mit Acetanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Schmelzp. 183 bis 185°

Tetraacetylbrasilin[2]), $C_{16}H_{10}O(OC_2H_3O)_4$. Wird erhalten beim Acetylieren von Brasilin, ferner durch reduzierende Acetylierung von Brasilein Schmelzp. 130°. In beiden Fällen ist die Verbindung optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D$ 76° 24′ 31″, 75° 26′ 30″.

Triacetylverbindung[3]), $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ Entsteht bei reduzierender Acetylierung von Brasilein, Schmelzp. 190 bis 194° Mit Eisessig und Schwefelsäure tritt Spaltung ein und es entsteht ein Sulfat von der Bruttoformel $C_{16}H_{12}O_5 \cdot H_2SO_4$, welches sich wieder in das Trimethylderivat zurückverwandeln läßt durch direkte Acetylierung. Die Triacetylverbindung läßt sich nicht weiter in die Tetraacetylverbindung verwandeln

Behandelt man hingegen das Sulfat mit Zinkstaub und Eisessig und nachher mit Acetat und Acetanhydrid, so erhält man die unten beschriebene Tetraacetylverbindung vom Schmelzp. 212 bis 214°.

Tetraacetylverbindung[4]), $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$. Wird durch reduzierende Acetylierung des Brasileins erhalten. Schmelzp. 212 bis 214° Durch die Reduktion ist eine bedeutende Veränderung des Brasileinmoleküls eingetreten, denn es fehlt das fünfte im Brasilin und Brasilein vorhandene Sauerstoffatom. Die Grundsubstanz konnte bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isoliert werden. Bei alkalischer Verseifung erhält man eine rote Lösung, welche mit einer Brasileinlösung einige Ähnlichkeit hat.

Daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine gewöhnliche Reduktion handelt, sondern daß die Hydroxylgruppen des Brasileins eine entscheidende Rolle dabei spielen, beweist wohl der Umstand, daß dieses Acetylderivat nicht erhalten wird, wenn man zuerst mit Acetat und Anhydrid acetyliert und dann mit

[1]) Monatsh f Chem 23, 165 (1902) Chem Centralbl 1902, I, S 1106. — [2]) Monatsh f. Chem. 27, 743 (1906) — [3]) Ibid. 25, 871 (1904) Chem. Centralbl 1904, II, S 1313. — [4]) Monatsh. f Chem 22, 207 (1901) Chem. Centralbl. 1901, I, S 1322

Zinkstaub reduziert. Brasilin auf diese Weise behandelt, liefert das bekann wohl charakterisierte Tetraacetylbrasilin, und es findet in diesem Falle kei tiefergehende Veränderung statt

### Darstellung von Brasilein

siehe diese für Hämatein.

### Brasilein und Säuren

Brasileinsulfat?[1]), $C_{16}H_{12}O_5 + H_2SO_4$. Entsteht beim Spalte der Triacetylverbindung, $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$, in Eisessiglösung m Schwefelsäure.

Obschon die Bruttoformel der eines Brasileinsulfats entspricht, dürf jedenfalls die Existenz des Brasileins in dem Molekül als fraglich gelte [Siehe Triacetylverbindung]

Brasileinchlorhydrat[2]), $C_{16}H_{12}O_5 + HCl$ Beim Einleiten vo Salzsäuregas in eine alkoholische Brasileinlösung fällt das Chlorhydrat in rote Krystallen aus.

## Hämatoxylin.

### Methylderivate.

Tetramethylhämatoxylin[3]), $C_{20}H_{22}O_6$ Entsteht beim Methyliere von Hämatoxylin mit Dimethylsulfat und Alkali, Schmelzp 142°, krystallisie auch mit 2 Mol. Wasser und hat dann den Schmelzp 65 bis 70°.

Tetramethylhämatoxylon[4]), $C_{20}H_{20}O_7$ Dieses Produkt wird er halten bei der Oxydation von Tetramethylhämatoxylin mit kalter Chromsäur Schmelzp. 190 bis 195°.

$\psi$-Tetramethylhämatoxylon[5]), $C_{20}H_{20}O_7$. Auch als isomeres ode Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons bezeichnet Krystalle vo Schmelzp. 165 bis 167° Die Isomerisation vollzieht sich analog der de Brasilinabkömmlings. Das Umwandlungsprodukt hat den Charakter eine Säure, löst sich in Alkalien, verestert sich mit Alkohol und Salzsäure Da ganze Verhalten ist analog dem des $\psi$-Trimethylbrasilons.

$\psi$-Tetramethylhämatoxylonmethylester, $C_{16}H_7O_2(OCH_3)_5$. Weiß Nadeln, Schmelzp. 99 bis 102°.

Dehydrotetramethylhämatoxylin[6]), $C_{22}H_{20}O_7$ = Anhydrotetra methylhämatoxylon. Wird erhalten beim Kochen der Acetylverbindung mi alkoholischem Kali, glänzende Prismen Schmelzp. 208 bis 210°

[1]) Monatsh f Chem 23, 165 (1902) Chem. Centralbl 1902, I, S. 1106 — [2]) Monatsh. f. Chem 25, 871 (1904) Chem. Centralbl 1904, II, S. 1313. — [3]) Journ chem soc 81, 235 (1902). Chem. Centralbl 1902, I, S. 816, 1903 II, S. 382. Ber d. deutsch. chem. Ges. 36, 2202 (1903) — [4]) Journ chem. soc 81, 235 (1902). Chem. Centralbl. 1902, II, S 750. — [5]) Monatsh. f Chem 27 743. Chem Centralbl 1906, II, S. 1266 — [6]) Journ chem soc. 81, 1057 (1902) Chem. Centralbl 1902, II, S. 750

### Acetylderivate.

Acetyltetramethylhämatoxylin[1]), $C_{16}H_9O(OCH_3)_4(C_2H_3O)$ Nadeln vom Schmelzp. 180°. Optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D$ 152° 11′ 54″

Acetylanhydrotetramethylhämatoxylon = Acetyldehydrotetramethylhämatoxylin[2]), $C_{22}H_{20}O_7$. Dieses Produkt bildet sich bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf Tetramethylhämatoxylon. Schmelzp 190 bis 192°.

### Säuren

Hämatoxylinsäure[3]), $C_{20}H_{20}O_{10}$. Sie entsteht beim Abbau des Hämatoxylintetramethyläthers durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, ganz analog der Brasilinsäure Schmelp 180°.

Dihydrohämatoxylinsäurelakton[4]), $C_{20}H_{20}O_9$ Wird erhalten bei der Reduktion der Hämatoxylinsäure mit Natriumamalgam. Nadeln aus verdünnter Essigsäure Schmelzp 192°. W H. Perkin jun stellte das Lakton auf synthetischem Wege dar, analog dem Dihydrobrasilinsäurelakton.

### Darstellung von Hämatein[5]).

1 g Hämatoxylin wird in 10 ccm destilliertem Wasser gelöst, eine heiße Lösung von 0,2 g Natriumjodat in 2 ccm Wasser zugefügt, nach dem Erkalten wird filtriert Nach dem Auswaschen mit Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Diese Methode eignet sich ebenfalls ausgezeichnet für die Darstellung von Brasilein.

## Blauholz.

Genaue Vorschriften zur Wertbestimmung von Blauholz findet man in einer Arbeit v. Cochenhausens[6]) Es wird dort unter anderem hervorgehoben, daß die Blauholzextrakte selten in reinem Zustande im Handel vorkommen, sondern meistens mit Melasse, Kastanienholz- und Quebrachoextrakt vermischt sind, es ist deswegen oft auch der Nachweis dieser Zusätze von Wichtigkeit. Einen guten Anhalt bietet hierbei die Menge der auf wasserfreie Substanz berechneten Asche. Auf den Aschengehalt übt der Zusatz von Melasse einen großen Einfluß aus, da diese bei 20 Proz. Wassergehalt etwa 10 Proz. Asche hinterläßt. Zum direkten Nachweis der Melasse behandelt man den zu untersuchenden Extrakt mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd, dadurch wird Hämatoxylin zu Hämatein oxydiert und als schwer löslicher Eisenlack gefällt, ebenso werden dadurch Gerbsäuren usw. ausgeschieden. Das Filtrat wird getrocknet und gewogen, es darf nicht mehr als 2 bis 2,5 Proz. Trockensubstanz zurückbleiben, falls der Extrakt rein war

[1]) Monatsh f. Chem 27, 753 (1906) — [2]) Ber d. deutsch. chem Ges 37, 631, 1904, S. 631 Chem Centralbl. 1902, I, S 750, 1904, I, S 955 — [3]) Proc chem soc 16, 107 Chem. Centralbl. 1900, I, S 1294 — [4]) Journ. chem soc 81, 235, 93, 515. Chem. Centralbl. 1902, I, S. 816, 1908, I, S 1701 — [5]) P Mayer, Chem. Centralbl 1904, I, S 228. — [6]) v Cochenhausen, Zeitschr. f. angew Chem 17, 877 (1904)

## Patente.

### Einwirkung von Formaldehyd auf Hämatoxylin bzw Blauholzextrakt[1]).

Durch Einwirkung von Formaldehyd in Abwesenheit oder Gegenwart von Säuren bei Temperaturen von 100 bis 115°, auch unter Druck, auf Blauholzextrakt wird ein leichtes braunrotes, metallglänzendes Pulver erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien Das so erhaltene Produkt soll als Darmadstringens und Jodoformersatz verwendet werden. Bei höherer Temperatur verliert die Verbindung Formaldehyd.

### Einwirkung von Alkalinitrit auf Blauholzextrakt[2]).

Läßt man Alkalinitrit in der Kälte auf Blauholzextrakt einwirken, so erhält man ein in Wasser lösliches vom Hämatein verschiedenes Produkt, welches auch beim Färben eine wesentlich verschiedene Nuance gibt.

## Isohämateïn.

Wie Hummel und A. G. Perkin[3]) gezeigt haben, verwandelt sich das Hämatein beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure (unter Wasserabgabe) in ein orangebraunes, krystallinisches Produkt von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$ in das Isohämatein (Bd. I, S. 118) (saures Isohämateïnsulfat). Es ist in Wasser wenig löslich, bei längerem Auswaschen geht es in das basische Salz $(C_{16}H_{12}O_6)_2 + C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$ über Die färbenden Eigenschaften des Isohämateins sind von denen des Hämateins ganz abweichend, es liefert mit Eisenbeize ein Schwarzbraun, auf Tonerde ein Ziegelrot, auf Zinn ein schmutziges Rot, und auf Chrom ein intensives Dunkelbraun Da das Produkt wegen mangelnder Löslichkeit zum Zeugdruck bisher nicht zu gebrauchen war, so erwärmte d'Andiran[4]) eine 15proz. Paste von Isohämatein mit 5 bis 10 Proz. Natriumbisulfit von 36° und etwas Natriumacetat, damit erhielt er ein vollständig lösliches und zum Zeugdruck gut sich eignendes Präparat Auf Chrombeize unter Zusatz von etwas Calciumacetat entsteht damit eine tiefbraune Farbe, welche beim Dämpfen nicht ins Weiße geht. Auch durchdringt die Farbe das Gewebe gut und ist beständig gegen Seife, Licht, Luft, Straßenschmutz usw. Die Echtheit des Isohämateins ist größer als die des Hämateïns Das Isohämatein kann mit allen Chromfarben gemischt werden, auch läßt es sich in der üblichen Weise ätzen

Gerade ebenso kann auch das von Hummel und Perkin[5]) dargestellte Isobrasilein mit Natriumbisulfit löslich gemacht werden, es liefert beim Druck auf Chrom ein Granatrot.

[1]) R Lepetit, D R.-P. Nr. 155630 vom 1 Juli 1903 und 26. Okt 1904. Chem. Centralbl. 1904, II, S. 1444. — [2]) R. Haak, D R.-P. Nr 162010 vom 1. Juli 1904 und 8 Juli 1905 Chem. Centralbl 1905, II, S. 867. D. R.-P. Nr. 162726 vom 4 Januar 1905 und 13. Sept. 1905. Chem. Centralbl. 1905, II, S 1604. — [3]) Hummel und A. G. Perkin, Ber d deutsch chem. Ges 15, 2573 (1882). — [4]) d'Andiran, Bull. soc ind Mulhouse 75, 385 (1905) Chem. Centralbl 1906, I, S. 468 — [5]) l. c.

# I. Farbstoffe von unbekannter Konstitution.

## Orlean.

### Bixin, Farbstoff von Bixa orellana

Zur Darstellung des Bixins, des Farbstoffes des Orlean, aus Bixa
lana (Bd I, S 263), haben Marchlewski und Matejko[1]) den Weg
ɩtzt, der schon von Zwick[2]) zu diesem Zwecke eingeschlagen worden ist,
lich die Extraktion des getrockneten Farbstoffes mit Chloroform. Es wurde
Tage lang ausgezogen, der erste Chloroformauszug wurde verworfen. Nach
Verjagen des Lösungsmittels wurde der spröde, rotbraune Rückstand aus
n Gemische von Chloroform und Alkohol oder auch aus siedendem Eisessig
rystallisiert (Zwick behandelte zur Reinigung zuerst mit Ligroin). Das
allisierte Bixin bildet braunrote oder hochrote rhombische Krystalle, sie
elzen beim langsamen Erhitzen bei 191,5°, bei raschem bei 198° Es ist
en gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich, in 100 Tln.
)roform lösen sich z. B bei 25° 0,34 g Bixin Am leichtesten wird es von
idin aufgenommen, ebenfalls ziemlich leicht von Chinolin und siedendem
obenzol

Marchlewski und Matejko bestätigten die zuerst von Etti[3]) gebrachte
nel des Bixins, $C_{28}H_{34}O_5$.

Die spektroskopische Untersuchung des in Chloroform oder Alkohol ge-
n Farbstoffes ergab folgendes:

Das Bixinspektrum zeigt die drei für die Lipochrome charakteristischen
)ptionsbänder, daneben noch, in der ultraviolетten Zone, zwei Bänder in
Nähe des Stickstoffes und des Sauerstoffes

Das Mononatrium-Bixin, $C_{28}H_{33}O_5Na$, wurde nach der Methode
Zwick dargestellt, durch Umkrystallisieren aus 70 proz Alkohol erhält man
)asserfrei. Ebenso wurde das Kaliumsalz, $C_{28}H_{33}O_5K$, gewonnen

Das Bixin enthält eine Methoxylgruppe, wie nach Zeisels Verfahren
estellt werden konnte: $C_{27}H_{31}O_4(OCH_3)$

Als der Farbstoff mit Dimethylsulfat behandelt wurde, konnte ein Mono-
hyläther erhalten werden, $C_{27}H_{30}O_3(O.CH_3)_2$, allerdings nicht in
allisierender Form

### Reduktion des Bixins

Zwick hat seinerzeit veröffentlicht, daß Bixin bei der Behandlung mit
riumamalgam allmählich entfärbt werde, wobei ein Körper von der Zu-
mensetzung $C_{23}H_{40}O_7$ entstünde.

[1]) Marchlewski und Matejko, Anz Akad Wiss. Krakau 1905, S 745.
n Centralbl 1906, II, S. 1265. — [2]) Zwick, Ber d deutsch chem. Ges. 30,
? (1897) — [3]) Etti, ibid 7, 446 (1874), 11, 864 (1878)

Marchlewski und Matejko lösen zur Reduktion 5 g Bixin in 100 ccm Eisessig auf, fügen allmählich 10 g Zinkstaub dazu, erwärmen dann noch drei Stunden auf dem Wasserbade und filtrieren vom Zinkschlamm ab. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Abkühlen bald orangefarbige, metallisch glänzende (unter dem Mikroskop rhombische) Krystalle ab Sie werden zweckmäßig aus Eisessig umkrystallisiert Der neue Körper schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 200,5°, bei raschem bei 208 bis 210°. Er ist in Eisessig ziemlich gut löslich, dagegen wenig löslich in Chloroform, Alkohol und Äther.

Diese Verbindung zeigt ein sehr eigentümliches Verhalten, dessen Ursachen noch aufgeklärt werden müssen. Frisch dargestellt hat sie im Mittel 75,4 Proz C und 7,7 Proz. H. Bleibt nun die Substanz einige Tage an der Luft liegen, so wird sie allmählich ganz weiß, dieselbe Veränderung geht rascher vor sich beim Erhitzen auf 100°. Dann enthält der Körper im Mittel 58,6 Proz C und 5,8 Proz. H.

## Curcumin.

Das Molekelgewicht des Curcumins, des Farbstoffes aus dem Rhizom von Curcuma tinctoria, ist von Ciamician und Silber[1]) zu $C_{21}H_{20}O_6$ angenommen worden (Bd. I, S. 273) Die Analyse des Monokaliumsalzes, ausgeführt von A. G. Perkin (Bd. II, S. 54) stimmte annähernd auf die gleiche Formel.

A. G. Perkin[2]) bestimmte, um die Curcuminformel sicherzustellen, das Molekelgewicht des Benzoylcurcumins.

Die Darstellung von reinem Curcumin ist eine sehr mühsame, Perkin hat die bisherigen Methoden folgendermaßen verbessert

Ein alkoholischer Extrakt der Curcumawurzel wurde mit Bleiacetatlösung versetzt, der Bleilack zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen Dann behandelte man ihn in warmem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure, wusch das Gemenge von Bleisulfat und Curcumin gut aus, trocknete es auf Ton und extrahierte mit kochendem Alkohol. Den etwas eingedampften Extrakt versetzte man mit Äther, wodurch eine teerige Masse ausgefällt wurde, davon wurde abgegossen, und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Nun vermischte man mit Schwefelkohlenstoff und ließ die Lösung an der Luft stehen, es setzten sich allmählich Krystalle ab, die von Zeit zu Zeit gesammelt wurden. Man erhielt auf diese Weise etwa 0,56 Proz Curcumin von der benutzten Wurzel (Rhizom).

Benzoylcurcumin, $C_{21}H_{17}O_6(C_7H_5O)_3$. 2 g Curcumin wurden in einer Lösung von 30 g Pyridin mit 23 g Benzoylchlorid behandelt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das viskose Produkt in Alkohol gelöst, die Krystalle, die sich allmählich ausschieden, krystallisierte man aus einem Gemische von Alkohol und Benzol um.

[1]) Ciamician und Silber, Ber d. deutsch. chem Ges. 30, 192 (1897) —
[2]) A G Perkin, Journ. chem soc. 85, 63 (1904).

Benzoylcurcumin besteht aus feinen, citronengelben Nadeln, die bei 176 bis 178° schmelzen. Das Molekelgewicht der Verbindung, in Naphtalin bestimmt, ergab $M = 688$, berechnet für $C_{21}H_{17}O(C_7H_5O)_3 = M = 680$.

Demnach hat Curcumin die Formel $C_{21}H_{20}O_6$, die von Ciamician und Silber zuerst angenommen wurde

## Santalin.

Santalin ist der Farbstoff des Sandelholzes von Pterocarpus santalinus und Pterocarpus indicus. (B. I, S 285.)

Santalin liefert, in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat versetzt, ein Kaliumsalz, $C_{30}H_{27}O_{10}.K$[1]). Kastanienbrauner Niederschlag

v Cochenhausen[2]) ist der Ansicht, der Farbstoff Santalin sei in der Pflanze nicht in freier Form, sondern als Glykosid vorhanden. Denn die jungen Schößlinge von Pterocarpus santalinus sind im Innern gelb, erst nach der Oxydation an der Luft zeigen sie eine rote Farbe, und die Färbekraft des Holzes nimmt mit dem Alter zu Die mit Sandelholz vorgefärbte Wollfaser (vgl. Bd. I, S 289) zeigt so große Neigung, aus einer Indigoküpe das Indigweiß aufzunehmen, daß man mit zwei Zügen etwa denselben Farbenton auf ihr erzielt, zu welchem auf nicht vorgefärbter Wolle die doppelte Anzahl der Züge nötig ist. Man verwendet das Holz noch in Verbindung mit anderen Farbstoffen zur Herstellung von Mischfarben Braun, Bronze und Oliv[3]). Über die Wertbestimmung des Sandelholzes durch Probefärbung vgl die angeführte Abhandlung von v Cochenhausen.

## Rottlerin.

Rottlerin, der Farbstoff der Kamala (von Rottleria tinctoria oder Mallotus philippensis (Bd. I, S. 289) ist von H. Telle[4]) neuerdings untersucht worden.

Telle verfuhr zur Darstellung des Rottlerins etwas anders als A. G Perkin[5]), der über Kamala zuletzt gearbeitet hatte, indem er zur Extraktion der Droge nicht Schwefelkohlenstoff nahm, wie jener, sondern Äther, wie schon Anderson). Die Extraktion wurde so lange fortgesetzt, bis der Äther fast farblos ablief. Dann kochte Telle die mit Äther behandelte Kamala zwei- bis dreimal mit Benzol aus und engte die Auszüge durch Destillation ein. Das Rottlerin schied sich krystallinisch aus, es wurde aus Benzol, Toluol oder Chloroform umkrystallisiert. Telle beschreibt den Farbstoff als lachsfarbene Nadeln (Perkin· fleischfarbene Platten, aus Eisessig krystallisiert) vom Schmelzp 203 bis 204° (Perkin 191 bis 192°).

[1]) A. G. Perkin, Journ chem soc 75, 443 (1899). — [2]) v Cochenhausen, Zeitschr. f angew Chem 17, 883 (1904) — [3]) v Cochenhausen, l c. — [4]) Telle, Archiv d Pharm 244, 441 (1906). Thoms und Herrmann, Archiv d. Pharm 244, 640 (1906) — [5]) A. G. Perkin, Journ. chem soc. 63, 975 (1893), 67, 230 (1895).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_3$, während Perkin zu der Formel $C_{33}H_{30}O_9$ gelangt war.

Perkin hat seinerzeit bei der Kalischmelze des Rottlerins als Spaltungsprodukte Benzoesäure und Essigsäure erhalten. Neuerdings wiederholte er diesen Versuch mit größeren Mengen Materials und bei höherer Temperatur (bei 220 bis 240°) und bekam als weiteres Abbauprodukt Phloroglucin

Telle dagegen hat jetzt die Aufspaltung so vorgenommen, daß er Rottlerin mit Barythydrat kochte Dabei entstand in einer Ausbeute von 10 bis 15 Proz. Methylphloroglucin und ein neuer Körper, der „Pseudorottlerin" genannt wird, er hat die Zusammensetzung $(C_{11}H_{10}O_3)_3$, aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol krystallisiert, bildet er prachtvolle violettbraune, zu Drusen vereinigte Rhomboeder. Eine andere Aufspaltung wurde durch Kochen mit alkalischer Zinklösung erreicht (50 g Rottlerin, 100 g Zinkstaub, 250 g Natronlauge von 15 Proz., es wurde 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt) Hierbei entstanden Methyl- und Dimethylphloroglucin, in geringer Menge eine krystallinische Säure vom Schmelzp. 185 bis 185,5° und reichliche Mengen von Hydrozimtsäure und Essigsäure.

Perkin hatte bei der Oxydation des Rottlerins mit Salpetersäure o- und p-Nitrozimtsäure erhalten Wahrscheinlich befindet sich unter den Spaltungsprodukten auch Trimethylphloroglucin, dagegen kein Phloroglucin. Erwärmt man den Farbstoff mit Zinkstaub und Natronlauge von 2 Proz., so bildet sich Trimethylphloroglucin, daneben eine andere Verbindung in sehr kleiner Menge vom Schmelzp. 170 bis 172°

Wie man weiß, gibt die Filixsäure (aus Aspidium Filix mas) beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge auch die Methyläther des Phloroglucins. Telle ist deswegen der Ansicht, auch im Rottlerin sei, wie in den Vertretern der Filixreihe, ein mono- und di-Phloroglucinmolekül durch eine Methylengruppe verknüpft.

## Quercetagetin.

Vor längerer Zeit schon erhielten Latour und Magnier de la Source aus den Blüten von Tagetes patulus (eine zur Familie der Kompositen gehörende, in Mexiko einheimische Pflanze) einen als Bitterstoff beschriebenen Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O_{13} + 4\,H_2O$, der Quercetagetin genannt wurde.

Vor kurzem hat A. G. Perkin[1]) diese Substanz wieder untersucht Es zeigte sich, daß ihr die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ zukommt Sie bildet schwach gelbe Krystalle, die den hohen Schmelzp. 318 bis 320° besitzen. Das Acetylderivat $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$, farblose Nadeln, schmilzt bei 203 bis 205°. Die Substanz liefert ein Sulfat: $C_{15}H_{10}O_8 . H_2SO_4$, das orangerote Nadeln bildet, und ein Monokaliumsalz: $C_{15}H_9O_8 . K$. Die Verbindung enthält keine Methoxylgruppen, der Kalischmelze unterworfen liefert sie Protokatechusäure und ein Phenol, dessen Natur noch nicht sicher feststeht.

[1]) A G Perkin, Proc. chem. soc. 18, 75 (1902) Chem Centralbl. 1902, I, S 1060

Quercetagetin ist ein Farbstoff, der ähnlich wie Quercetin färbt, nur etwas brauner in der Nuance.

Mangel an Material erlaubte bisher nicht eine gründliche Untersuchung.

## Die Farbstoffe des grünen Ebenholzes.

Das grüne Ebenholz stammt entweder von Exocoecaria glandulosa (Euphorbiaceae, tropisches Amerika, Westindien) oder Jacaranda ovalifolia (Bignoniaceae, heimisch im tropischen Südamerika), die Bäume sind in Jamaika und Westindien heimisch Ihr Stamm hat etwa 6 Zoll Durchmesser, das sehr harte Holz hat eine orangegelbe Farbe und färbt, auf frischem Schnitt, die Hände gelb. Schon Bancroft[1]) gibt an, daß das Holz in England zum Färben gebraucht wurde, und daß es sehr ähnlich wie Gelbholz färbt. Es ist dort früher zum Färben von Leder und Wolle, besonders aber in der Seidenfärberei benutzt worden, zum Nuancieren beim Schwarzfärben, auch um die Töne weniger kräftig oder matter zu machen, und in Frankreich, um bei der Avivage die Färbungen etwas gelber zu gestalten wenn das nötig war

Dieses Holz enthält in kleiner Menge zwei krystallinische Farbstoffe, das Excoecarin und das Jacarandin, die Untersuchungen sind von A. G. Perkin und S. H. Clifford Briggs[2]) ausgeführt worden. Das geraspelte Holz wurde sechs Stunden lang mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, das Dekokt durch Baumwolle filtriert, und das Filtrat nach dem Erkalten mit Kochsalz gesättigt. Der schmierige Niederschlag (C) wurde auf Ton getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde größtenteils verdunstet, und der Rückstand mit viel Äther behandelt, wodurch ein schwarzer Teer abgeschieden wurde. Nachdem die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen worden war, wurde sie eingedampft, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst und mit Bleiacetat versetzt. Der orangerote Niederschlag wurde mehrmals mit kochendem Alkohol und darauf mit kochendem Wasser gewaschen, das Salz in Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure zersetzt, und das eingetrocknete Gemisch von Bleisulfat und Farbstoff mit kochendem Alkohol extrahiert. Die ziemlich stark eingedunstete Lösung wurde in Äther gegossen, das Gemisch mit Wasser gewaschen, bis keine teerige Suspension mehr vorhanden, der Äther verjagt und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen scheiden sich die Krystalle des Jacarandins ab, das braune Filtrat davon enthält neben diesem Körper hauptsächlich das Harz A. Aus 8 kg des Holzes wurden 1 bis 3,15 g des rohen Farbstoffes erhalten.

Das alkoholische Filtrat vom Bleiniederschlag wurde stark eingedampft, mit Äther versetzt und mit Wasser bis zur Entfernung teeriger Massen gewaschen Der größte Teil des Äthers wurde verjagt, dann Chloroform zugesetzt, es fielen jetzt die Krystalle des Farbstoffes Excoecarin aus, sie wurden mit Chloroform gewaschen, das Filtrat enthält das Harz B. 8 kg Holz lieferten etwa 17 g des Farbstoffes.

[1]) Bankroft, Philosophy of Permanent Colours II, 106 (1813) — [2]) A. G Perkin und S H C Briggs, Journ. chem soc 81, 210 (1902)

### Excoecarin.

Die rohe Substanz wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Chloroform versetzt, die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Waschen mit Äther noch einmal auf dieselbe Weise behandelt. Excoecarin bildet lange, glänzende, citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 219 bis 221°. In den wässerigen und alkoholischen Lösungen der Alkalien löst es sich mit schöner violettroter, in Ammoniak mit brauner Farbe, die Lösungen oxydieren sich an der Luft und werden prächtig braun. Schwefelsäure löst mit brauner, Salpetersäure mit orangegelber Farbe. Weder mit Schwefelsäure noch mit Alkaliacetaten liefert es unlösliche Salze. Tierische Fasern färbt es mit einem reinen, schwachen Gelb an.

Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$, die Formel wird durch eine Molekulargewichtsbestimmung des Dimethyläthers bestätigt.

### Benzoylderivat, $C_{18}H_9O_5(C_7H_5O)_3$.

Man erhält es am besten durch fünfstündiges Schmelzen des Farbstoffes mit Benzoesäureanhydrid, es wird zuerst aus Alkohol, dann aus einem Gemische von Alkohol und Essigsäure umkrystallisiert Farblose Nadeln, sie schmelzen bei 168 bis 171°, wenig löslich in Alkohol, etwas mehr in Essigsäure, unlöslich in Alkalien. Demnach hat Excoecarin drei Hydroxylgruppen, Methoxylgruppen enthält es keine.

### Dimethyläther des Excoecarins, $C_{18}H_{10}O_5(CH_3)_2$.

Der Farbstoff wurde in kochendem Methylalkohol unter Zusatz von Jodmethyl gelöst, und nun ganz allmählich, im Verlaufe von drei Tagen, die nötige Menge alkoholischer Kalilauge zugegeben Der Äther wurde aus einem Gemische von Benzol und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert Er bildet glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 119°, leicht in Alkohol, wenig in Schwefelkohlenstoff löslich, die Lösungen haben eine charakteristische, tief grüne Fluoreszenz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, ein Zusatz von Salpetersäure färbt zuerst blauviolett, dann orange.

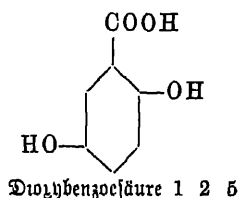
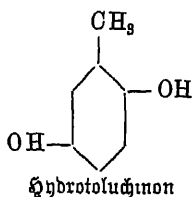
Da Excoecarin drei Hydroxylgruppen enthält, aber nur zwei davon methyliert werden, muß eine der Hydroxylgruppen in der o-Stellung zu einer CO-Gruppe sich befinden.

Als Excoecarin der Kalischmelze unterworfen wurde, konnten Hydrotoluchinon und Dioxybenzoesäure 1 2 5 erhalten werden

$CH_3$ — OH — OH (Benzolring)

Hydrotoluchinon

COOH — OH — HO (Benzolring)

Dioxybenzoesäure 1 2 5

Da sich, wie die Versuche von Perkin und Briggs zeigten, Toluhydrochinon durch Schmelzen mit Alkali teilweise in die Dioxybenzoesäure 1:2 5 verwandeln läßt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß diese aus jenem entstanden ist.

## Einwirkung von Brom.

Brom erzeugt kein Bromderivat, sondern wirkt oxydierend Versetzt man eine mit alkoholischem Kaliumacetat halb gesättigte alkoholische Lösung des Farbstoffes tropfenweise mit Brom, bis die Farbe rotorange ist, so erhält man einen neuen Körper, der durch Krystallisation aus heißem Nitrobenzol zu reinigen ist, und flache, kupferfarbige Nadeln oder Blättchen bildet, wenig in Alkohol löslich, die schmelzen bei ungefähr 250°.

In Alkalien löst sich die Substanz mit zuerst brauner, dann an der Luft olivengrün und schließlich schwarzbraun werdender Farbe.

Die neue Verbindung, das Excoecaron, hat zwei Wasserstoffatome weniger als der ursprüngliche Farbstoff, sie hat also die Formel $C_{18}H_{10}O_5$, wahrscheinlich ist der Hydrochinon- gleich zu einem Chinonrest oxydiert worden. Tatsächlich ließ sich das Excoecaron mit schwefliger Säure (Na-Bisulfit) zum Hydrochinon, zum Excoecarin, reduzieren.

## Einwirkung von Chinon

Bringt man Excoecarin in kochender alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Chinon zusammen, so entsteht ein Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, grüne Nadeln vom Schmelzp 190° bildet (unter Zersetzung). Wahrscheinlich ist hier eine Art von Chinhydron gebildet worden von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2 . C_{18}H_{12}O_5$ Wird der Körper mit einer kochenden Losung von Natriumbisulfit behandelt, so entsteht Excoecarin.

## Jacarandin.

Das Rohprodukt wurde durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_5$ und krystallisiert in glitzernden Platten oder Nadeln, sie fangen bei 220° zu schmelzen an und zersetzen sich vollständig bei 243 bis 245°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie nur wenig mit grüner Fluoreszenz löslich, in Schwefelsäure löst sich der Körper mit oranger Farbe und stark grüner Fluoreszenz. Kaustische Alkalien bilden damit orangerote Lösungen, Bleiacetat erzeugt in alkoholischer Lösung einen orangeroten Niederschlag.

Jacarandin ist ein kräftiger Farbstoff, es färbt gebeizte Wolle wie folgt an Chrombeize gelbbraun, Tonerde. orangebraun, Zinn: schönes Goldgelb, Eisen tiefes Oliv. Tierische Fasern färbt es schwach gelb an.

Mit Mineralsäuren liefert das Jacarandin keine krystallisierenden Verbindungen, wohl aber eine solche mit Kaliumacetat.

### Diacetyljacarandin, $C_{14}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$.

Wird erhalten durch Kochen des Farbstoffes mit Essigsäureanhydrid u Natriumacetat. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 192 bis 194°, wenig lösl in Alkohol. Wird die Substanz mit alkoholischer Kaliumacetatlösung erhi so entsteht das obenerwähnte Kaliumsalz, $C_{28}H_{23}O_{10}K$. Glänzende, gel Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in Alkohol.

### Benzoyljacarandin, $C_{14}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$.

Wurde wie das entsprechende Excoecarinderivat dargestellt Gelbe, pri matische Nadeln, Schmelzp. 167 bis 169°.

Versuche, das Jacarandin zu methylieren, ergaben neben viel Harz ei sehr kleine Menge glänzend gelber Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°. D kleine Quantum des bisher dargestellten Farbstoffes erlaubt leider noch kei Schlüsse auf seine Konstitution zu ziehen. In seinen Eigenschaften kommt d Farbstoff denen des Curcumins am nächsten, doch ist natürlich Identität au geschlossen, da beide Körper eine ganz andere Zusammensetzung haben.

Von den beiden obenerwähnten Harzen A und B verhält sich das erste in seinen färbenden Eigenschaften dem Jacarandin sehr ähnlich, das zweite de Excoecarin.

### Die färbenden Eigenschaften des „grünen Ebenholzes".

Die Färbeeigenschaften des grünen Ebenholzes sind nicht unähnlich dene des Fisetholzes. Auf gebeizter Wolle wurden folgende Färbungen erhalten

| Beizen: Chrom | Aluminium | Zinn | Kupfer | Eisen |
|---|---|---|---|---|
| Stumpfes Gelbbraun | Stumpfes Braungelb | Goldgelb | Helles Braun | Olivgrü |

Wendet man 40 Proz Holz an, so erhält man auf Eisen schönere un grünere Färbungen, als mit mehr Material Von diesen grünen Farbunge und von dem sehr harten Holze rührt zweifellos der Name „Grünes Eber holz" her

## Farbstoff der Purpurschnecken.

Die Kenntnisse über die Natur des berühmtesten Farbstoffes der alten Wel des aus verschiedenen Schnecken (Murex- und Purpura-Arten) hergestellte antiken Purpurs, sind in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr unvoll kommen. Nicht einmal über die Nuance der alten Purpurfärbungen herrsc Klarheit, und nur soviel scheint nach den verschiedenen Literaturangaben fest zustehen, daß es verschiedene Arten von Purpur gab, die, anscheinend aus ver schiedenen Schnecken gewonnen, im Ton etwas voneinander abwichen, i allgemeinen aber wesentlich blaustichigere Färbung lieferten, als wir sie heut unter der Bezeichnung Purpur verstehen Auch über die Herstellung de Färbungen mit Hilfe der Schnecken liegen aus dem Altertum nur so dürftig und unklare Mitteilungen vor, daß ein Nacharbeiten keine Garantie für de

erzielbaren Effekt bietet Die sehr hoch bezahlte Kunst des antiken Färbens bestand offenbar darin, die Bildung gefärbter Zersetzungsprodukte des Schneckenorganismus beim Färbeprozeß möglichst zu vermeiden, bzw solche beim Färben auszuschalten und den eigentlichen Purpurfarbstoff in reiner Form auf die Faser zu bringen. Diese Kunst ging in der Völkerwanderung vollständig verloren und ist auch seit dieser Zeit nicht wieder zu neuem Leben erweckt worden Erst im 18. Jahrhundert begannen sich verschiedene Naturforscher wieder mit den Purpur liefernden Schnecken zu beschäftigen. Weiterhin verdanken wir dem bekannten Zoologen Lacaze-Duthiers u a den exakten Nachweis, daß es sich bei der Farbstoffbildung um einen photochemischen Vorgang handelt, und daß sich der Purpur durch die Einwirkung des Lichtes aus einer zunächst farblosen Substanz der Purpurdrüsen der verschiedenen Murex- und Purpura-Arten bildet Neuere Untersuchungen von R Dubois[1]) haben es wahrscheinlich gemacht, daß hierbei außer dem Licht noch ein gleichzeitig in der Drüse vorhandenes Enzym eine Rolle spielt

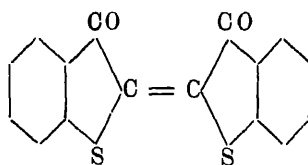
Chemische Arbeiten über den (oder die) durch Belichtung der Drüsen gewonnenen Farbstoffe (über den Purpurfarbstoff vgl. Bd I, S 309) liegen dann vor von A und G. de Negri (1875) und von B. Bizio (1833 bis 1835), ferner von A. Letellier[2]) und Schunck[3]). Die letztgenannten Forscher verarbeiteten die im Mittelmeer nicht vorkommende Purpura lapillus, die im Altertum nicht verwertet wurde und vielleicht einen vom antiken Purpur abweichenden Farbstoff produziert. Aus den Untersuchungen von de Negri und Bizio über die Farbstoffe der in Frage kommenden Mittelmeerarten Murex brandaris und Murex trunculus kann man nicht die Überzeugung gewinnen, daß es diesen Forschern gelungen sei, auch nur einigermaßen reine Substanzen zu isolieren Immerhin konnten alle genannten Chemiker feststellen, daß die von ihnen untersuchten Produkte eine auffallende Ähnlichkeit mit Indigblau besaßen, die so weit geht, daß Bizio und de Negri sogar eine Identität annahmen und einen roten Begleitfarbstoff aus Murex trunculus und brandaris für Indigrot (Indirubin) ansprachen. Diese Ansicht ist (ohne nähere experimentelle Begründung) später auch von anderen geteilt, und O N. Witt hat die Vermutung ausgesprochen, die Färbungen des antiken Purpurs enthielten im wesentlichen Indigoblau, das nur mit einem (weniger echten) roten Farbstoff nuanciert war (Nach P. Friedländer.)

P Friedländer[4]) ist es vor kurzem gelungen, unsere Kenntnis des Indigogebietes wesentlich zu erweitern, durch die Entdeckung der schwefelhaltigen Indigos, also besonders durch die Darstellung des Thioindigos, der sich vom gewöhnlichen Indigo dadurch unterscheidet, daß in ihm die Gruppe NH durch Schwefel ersetzt ist. Dieser Thioindigo färbt Wolle oder Baumwolle in einem sehr reinen bläulichen Karmoisin an, eine Färbung, die in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Licht kaum von irgend einem anderen Farbstoffe übertroffen wird

[1]) Compt. rend 134, 245 (1902) — [2]) Ibid 109, 82 (1891), 111, 307 (1891) — [3]) Journ. chem. soc 35, 589 (1879), 37, 613 (1880). — [4]) Friedländer, Liebigs Ann. Chem. 351, 390 Ber d. deutsch. chem Ges 39, 1060 (1906)

CO CO

C = C

S S

Thioindigo

Er zeigt ferner in seinem Verhalten verschiedene Analogien mit d Indigblau Sublimierbarkeit, Küpenbildung, die von Schunck auch an d Farbstoff von Purpura lapillus nachgewiesen worden waren. Da endlich Letellier festgestellt war, daß in der Purpurdrüse neben (vielleicht zusamr mit) der Farbstoff gebenden Substanz auch schwefelhaltige organische V bindungen produziert werden, hielt Friedländer eine Verwandtschaft antiken Purpurs mit dem „Thioindigo" nicht für ausgeschlossen und na das Studium der Schneckenfarbstoffe wieder auf[1]).

Die Untersuchung wird hier erschwert durch die Schwierigkeit der Materi beschaffung und das Fehlen präparativer Methoden, die auch für größ Quantitäten anwendbar sind. Schunck präparierte aus Purpura lapillus Drüsen, extrahierte mit Alkohol und Äther und gewann den Farbstoff du Belichtung der Extrakte Er erhielt aus 400 Schnecken nur 7 mg. De Neg belichtete die exstirpierten Drüsen, extrahierte nach dem Trocknen und Zerrei mit Eisessig, fällte den gelösten Farbstoff mit Wasser und brachte ihn du Schütteln mit Chloroform wieder in Lösung Das Verfahren erfordert al außerordentlich große Mengen Lösungsmittel und gibt gleichfalls nur ei geringe Menge an stark verunreinigtem Farbstoff, weil er in der getrockne Drüsensubstanz durch koaguliertes Mucin oder Eiweiß eingeschlossen wird u sich nur unvollständig extrahieren läßt

Da Friedländer bemerkte, daß der Farbstoff gegen verdünnte Salzsäu ganz unempfindlich ist, so benutzte er ein auf diese Eigenschaft sich gründend Verfahren

Die Drüsen werden möglichst dünn auf reines Filtrierpapier gestrich und durch $1/2$stündige Belichtung an der Sonne entwickelt, hierauf digeri man mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) auf dem Wasserbade bis fast zur Trock nimmt den rötlichviolett gefärbten Zellulosebrei mit heißem Wasser auf, nuts auf dem Saugfilter ab und wäscht wiederholt mit heißem Wasser, schließlich m Alkohol und Äther Hierdurch gehen bräunliche Zersetzungsprodukte, Muci und Schleimsubstanzen in Lösung und es bleibt fast nur reine Zellulose u Farbstoff zurück. Die Extraktion wird zweckmäßig in einer Soxhlethül die wie bei der Indigoanalyse innerhalb eines Kolbens unter einem Stei rohr befestigt wird, vorgenommen, und zwar mit hochsiedenden indifferent Lösungsmitteln. Als das bequemste erwies sich bisher Acetylentetrachlorid od Anisol, von letzterem genügen 100 g für 500 Schnecken Der Farbst

[1]) Friedländer, Sitzungsber. d. kaiserl Akad d Wiss in Wien Mathem naturw Klasse, 116, Abt IIb, Juni 1907, S 2

scheidet sich schon während des Extrahierens allmählich krystallinisch aus dem siedenden Anisol aus und wird nach dem Erkalten filtriert und nochmals aus viel siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Beim Abkühlen scheidet er sich vollständig in Form kupferglänzender derber Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop einen völlig einheitlichen Eindruck machen und sich auch bei allen Reaktionen wie ein chemisches Individuum verhalten Kleine Mengen von leichter löslichen, braun bis braunrot gefärbten Substanzen, die sich aus den (auch nicht mit Salzsäure behandelten) belichteten Drüsen extrahieren lassen, machen durchaus den Eindruck von Zersetzungsprodukten und besitzen kaum Farbstoffnatur, wenn sie auch die Nuance des Purpurs auf der Faser etwas nach braunrot nuancieren und trüben können

Die obigen Angaben beziehen sich auf die Drüsen der in der nördlichen Adria häufig vorkommenden Murex brandaris, deren zertrümmerte Schalen sich zusammen mit denen von Murex trunculus noch heute an der Stätte einer antiken Purpurfärberei in Aquileja massenhaft vorfinden.

Friedländer erhielt die Schnecken von der k. k. zoologischen Station in Triest. Es erwies sich sehr bald als notwendig, die Präparation der Drüsen unmittelbar nach dem Fang der Schnecken in Triest vorzunehmen, da diese schon nach einigen Tagen sehr viel weniger Farbstoff produzieren. Die Ausbeute nach obigem Verfahren ist jedenfalls erheblicher gewesen als die von Schunck erzielte, doch reichte die (bisher aus 750 Schnecken) erhaltene Menge (etwa 0,15 g) vorläufig erst zur Durchführung einiger qualitativen Reaktionen und die quantitative Analyse steht noch aus

Der Farbstoff ist in der Kälte unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, die damit nur eine schwache rotviolette Färbung annehmen In etwas erheblicheren Mengen wird er mit derselben Farbe aufgenommen von höher siedenden Teerkohlenwasserstoffen (Solventnaphtha), von Petroleumkohlenwasserstoffen vom Siedepunkt etwa 200 bis 230° (mit rosenroter Farbe), von Anisol, Nitrobenzol, Chinolin, Phenol und Anilin mit stark blaustichig violetter Farbe Aus letzteren Lösungsmitteln scheidet er sich beim Erkalten in kupferglänzenden dunkelvioletten Kryställchen aus, die denen des aus gleichen Lösungsmitteln umkrystallisierten Indigblau zum Verwechseln ähnlich sehen Auch die Färbung der heißen Lösungen ist denen des Indigblau sehr ähnlich, ebenso wie das Absorptionsspektrum, das einen nach Rot hin schärfer abgegrenzten Streifen in Gelb und Orange zeigt. Bei vorsichtigem Erhitzen des trockenen Farbstoffes verdampft er und sublimiert in Kryställchen. Auch die Farbe des rotvioletten Dampfes ist der des Indigodampfes so ähnlich, daß bei oberflächlicher Untersuchung eine Identität beider angenommen werden konnte.

Prägnante Unterschiede sind folgende. Indigblau ist in allen Losungsmitteln durchgängig leichter löslich als Purpur Kochendes wasserfreies Pyridin nimmt Indigo mit intensiv blauvioletter Farbe reichlich auf, während es sich auch bei längerem Kochen mit Purpur nur ganz schwach violett färbt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Indigblau in Kälte zunächst gelbgrün, bei kurzem Stehen oder ganz geringem Erwärmen schlägt die Farbe nach

rein Blau um, auf Wasserzusatz entsteht eine klare blaue Lösung der Sulfosäure.

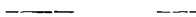
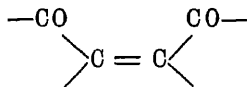
Purpur löst sich unter gleichen Bedingungen in Schwefelsäure nur ganz unbedeutend in der Kälte mit rotvioletter Färbung, bei gelindem Erwärmen mit bräunlichvioletter Farbe, Wasser erzeugt eine rotviolette Fällung anscheinend des ursprünglichen Farbstoffs Erst mit rauchender Schwefelsäure tritt Sulfurierung ein unter Bildung einer mit blauer Farbe löslichen Sulfosäure, die sich beim Stehen zum Teil in rotvioletten Flocken abscheidet.

Gegen alkalische Reduktionsmittel verhalten sich Indigblau und Purpur sehr ähnlich, indem sie mit alkalischem Hydrosulfit (in krystallisiertem Zustande langsam) mit schwach gelber Farbe in Lösung gehen und eine Küpe bilden. Aus einer solchen scheidet sich jedoch Indigo in Berührung mit Luft in blauen Häutchen, Purpur in rotvioletten Flocken aus Zu Färbeversuchen reichte die Menge vorläufig nicht aus.

Die qualitative Analyse des Purpurs ergab die Abwesenheit von Schwefel, die Anwesenheit von Stickstoff

Die vorstehenden, leider noch sehr unvollständigen Beobachtungen genügen, um eine Identität des Purpurs mit Thioindigo sowohl wie mit Indigblau auszuschließen, doch ergibt sich aus ihnen gleichzeitig eine außerordentliche Ähnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten mit beiden Indigofarbstoffen.

Friedländer ist der Ansicht, der Purpurfarbstoff gehöre sehr wahrscheinlich zu einer Gruppe indigoïder Farbstoffe mit dem charakteristischen Atomkomplex

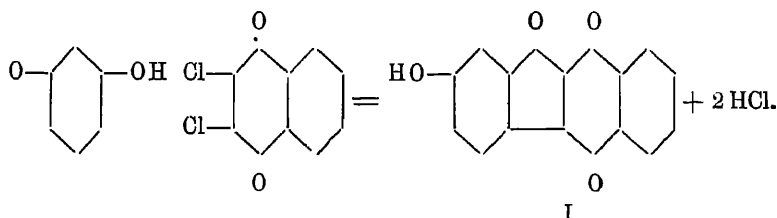
$$\begin{array}{ccc} -CO & & CO- \\ & \gt C = C \lt & \\ / & & \backslash \end{array}$$

# Nachtrag.

## Zu Seite 188. Synthese des Brasans.

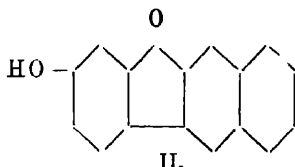
v. Kostanecki und Lampe[1]) gelang es, die Muttersubstanz des Brasi-
ns, das Brasan, synthetisch aus Naphtalin darzustellen.

Liebermann[2]) hat durch Einwirkung von 2,3-Dichlor-α-Naphtochinon
ıf Resorcin bei Gegenwart von Natriumäthylat das Anhydro-α-Naphto-
inonresorcin I erhalten, welches als das 3-Oxy-Brasanchinon aufgefaßt
erden kann.

$$+ 2\,HCl.$$

I

Orangegelbe, breite Nadeln, sublimierbar, Schmelzp. 230°.

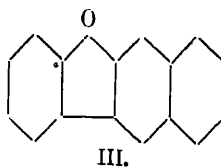
Ebenso wie sich das 3,6′,7′-Trioxybrasanchinon zu 3,6′,7′-Trioxy-
caſan reduzieren läßt, erhält man auch aus dem Oxybrasanchinon das Oxy-
caſan II beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure.

II.

Weiße Kryställchen vom Schmelzp. 255°.

Oxybrasan sowohl als auch Oxybrasanchinon liefern beim Destillieren über
inkstaub das Brasan III, das sich als vollkommen identisch erwies
it dem Brasan aus Brasilin. Schöne Blättchen aus Alkohol, Schmelz-
ınkt 202°.

[1]) v. Kostanecki und Lampe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 2373 (1908).
– [2]) Liebermann, ibid. 32, 924 (1899).

O

III.

Es geht aus dieser Synthese hervor, daß Kostanecki und Lloy
jenigen Umwandlungsprodukte des Brasilins und Hämatoxylins, welch
Brasanderivate beschrieben haben, richtig formulierten.

[1]) v. Kostanecki und Lloyd, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 219
(1903)

## Druckfehlerberichtigung.

Auf Seite 6, Zeile 11 von unten, sollte es statt Benzolverbindung
Benzoylverbindung.

# Register.

## A.



## B.

## C.



## D.

## J.



## K.



## L.



## M.

## S.



## T.



## V.



## W.



## X.